

(31) 国際特許分類6 C08F 4/50, 12/08	A1	(11) 国際公開番号 WO97/33923
		(43) 国際公開日 1997年9月18日(18.09.97)
(21) 国際出願番号 PCT/JP97/00796		(81) 指定国 CN, DE, JP, KR, SG, US.
(22) 国際出願日 1997年3月13日(13.03.97)		添付公開書類 国際調査報告書
(30) 優先権データ 特願平8/84474 特願平8/303483 特願平8/303484	1996年3月14日(14.03.96) 1996年10月30日(30.10.96) 1996年10月30日(30.10.96)	JP JP JP
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 旭化成工業株式会社 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒530 大阪府大阪市北区堂島浜一丁目2番6号 Osaka, (JP)		
(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 江原賢司(EBARA, Kenji)[JP/JP] 〒233 神奈川県横浜市港南区大久保3丁目36番5号 Kanagawa, (JP)		
(74) 代理人 弁理士 浅村 皓, 外(ASAMURA, Kiyoshi et al.) 〒100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 新大手町ビル331 Tokyo, (JP)		

(54) Title: PROCESS FOR THE PREPARATION OF VINYLIC POLYMERS, POLYMERIZATION INITIATOR FOR VINYLIC MONOMERS, AND STYRENE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称 ビニル系重合体の製造方法、ビニル系単量体重合用開始剤及びスチレン系樹脂組成物

(57) Abstract

A process for the preparation of vinylic polymers, which comprises conducting an anionic polymerization wherein the metal of the cation counter to the carb-anion of the propagation terminal is Mg or Mg/M¹ (wherein M¹ is at least one alkali metal selected from the group consisting of Li, Na and K and the molar concentrations of Mg and M¹ satisfy the relationship: [Mg]/[M¹] ≥ 4) under the conditions of polymerization temperature of 45 to 250 °C and concentration of vinylic monomers of 45 to 100 wt.% based on the solvent used in the polymerization; and a polymerization initiator for vinylic monomers containing (R²)₂Mg (wherein R² is hydrocarbyl).

重合成長末端の炭素アニオンと対になっているカチオンの金属がMgであるか、又はMg及びM' (M' は、Li, Na及びKからなる群から選ばれる少なくとも1種類のアルカリ金属であり、MgとM' の金属モル濃度が $[Mg] / [M'] \geq 4$ なる関係を満たす) であるアニオン重合を、重合温度45°C以上250°C以下、ビニル系单量体の重合溶媒に対する濃度が45wt%~100wt%の条件下で行うことからなるビニル系重合体の製造方法。 $(R^2)_2Mg$ (R^2 は炭化水素基) を含むビニル系单量体重合用開始剤。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルベニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AM	アルメニア	ESS	スペイン	LS	レソト	SD	スードン
AT	オーストリア	FIR	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
AU	オーストラリア	FR	フランス	LUV	ルクセンブルク	SG	シンガポール
AZ	アゼルバイジャン	GAB	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロベニア
BB	バルバドス	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BE	ベルギー	GEH	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MG	マダガスカル	SZ	スワジラント
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラ	TD	チャード
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	WIA	ヴィア共和国	TG	トーゴ
BR	ブラジル	HUE	ヘンガリー	ML	マリ	TJ	タジキスタン
BY	ベラルーシ	IIE	イルランド	MN	モンゴル	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	IST	イスランド	MR	モーリタニア	TR	トルコ
CF	中央アフリカ共和国	ITP	イタリー	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴー	JPE	日本	MX	メキシコ	UA	ウクライナ
CH	スイス	KEG	ケニア	NE	ニジェール	UG	ウガンダ
CI	コート・ジボアール	KGS	キルギスタン	NL	オランダ	US	米国
CM	カメルーン	KPR	朝鮮民主主義人民共和国	NOZ	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン共和国
CN	中国	KR	大韓民国	NZL	ニュージーランド	VN	ヴィエトナム
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	PLT	ポーランド	YU	ユーゴスラビア
DE	ドイツ	LJ	リヒテンシュタイン	PTR	ポルトガル		
DK	デンマーク	LK	スリランカ	RO	ルーマニア		

明細書

ビニル系重合体の製造方法、ビニル系単量体重合用開始剤及び
スチレン系樹脂組成物

5

技術分野

本発明は、ビニル系重合体の製造方法及びビニル系単量体重合用開始剤及びスチレン系樹脂組成物に関する。本発明の製造方法によれば、従来のアニオン重合法に比べて高単量体濃度かつ高温の反応条件下であるにもかかわらず、重合反応¹⁰時に発生する熱による自己加速反応や移動反応・停止反応を起こすことなく、制御可能な温度範囲でリビング重合を進行させることができる。

背景技術

ポリスチレンに代表されるスチレン系重合体は、古くからラジカル重合法により工業的に生産されてきた。しかし、ラジカル重合法は周知の通り、成長ラジカルの再結合反応等による停止反応又は溶媒や単量体へのラジカルの移動反応が起¹⁵こるため、ポリマーの構造制御、例えば分子量分布やポリマー末端構造の制御が困難であった。また、ラジカル重合法はリビング重合でないため、ブロックポリマーや星型ポリマーを製造することもできなかった。

これらの不都合を解決する手法としては、スチレンやブタジエンに代表される²⁰単量体のリビングアニオン重合法がある。例えば、汎用的な開始剤であるブチルリチウムを使って行うスチレンのアニオン重合においては、移動反応及び停止反応のないいわゆるリビング重合が進行するので、極めて単分散性のポリマーが得られる。また、リビングポリマーの生長末端の反応性を利用することにより、ブタジエンとのブロックポリマーを始め、本来ラジカル重合法では得られない構造²⁵制御された様々なポリマーを得ることができる。しかし、スチレンのリビングアニオン重合法は、このように非常に魅力的な樹脂材料が得られるにもかかわらず、特殊な例を除いて、これまで工業的に利用されなかった。この理由の一つとして、リビングアニオン重合が溶液重合であるため、生産収率が低いこと、及び大掛かりな溶媒回収プロセスが必要となることから製造コストが従来のラジカル重合法

に比べ高くなってしまい、工業的利用価値がほとんど無かったことが挙げられる。したがって、スチレンとブタジエンとのブロックポリマーのようなポリマーは、従来の溶液重合法に頼らざるを得なかった。

リビングアニオン重合法の製造コストを下げるためには、重合時に使用する溶媒の量を少なくし、生産性を向上させ、かつ溶媒回収の負荷を極力抑える必要がある。しかし、溶媒の使用量を少なくすると、重合系の粘度が極度に上昇するため、重合温度は従来の溶液重合よりかなり高温にしなければならない。

このような条件下で従来のように、例えばブチルリチウムを用いてスチレンを重合すると、次の問題点が生じるので、そのような重合は実用的ではない。

10 ① 重合開始反応及び成長反応が極めて速く起こるため急激に重合反応熱が生じ、それにより多くの場合、充分な除熱ができず重合系内の温度が急上昇し、自己加速反応、いわゆる暴走反応（反応速度の制御が不可能な状態）が起こる。

② 例えば 100°C 以上の高温では、成長末端の炭素アニオンが不安定となり、溶媒やポリマー主鎖への移動反応、 β 位の水素引き抜き反応による停止反応等が

15 多発してリビングポリマーの活性が極度に低下する。

従来のように、ブチルリチウム等の有機アルカリ金属を開始剤に用いる重合では、開始剤の量を少なくすることによって重合速度を抑制して上記①の問題を解決することはできるが、得られるポリマーの分子量が大きくなるという問題が生じる。有機アルキル金属を用いるアニオン重合で得られるポリマーの数平均分子量 M_n は、次式

$$M_n = [\text{単量体}] / [\text{有機アルキル金属}] \times (\text{単量体の分子量}) \quad ([\quad] : \text{モル濃度})$$

で表されるように、単量体とアルキル金属との量比で決まるため、少量の開始剤ではポリマーが高分子量化し、低分子量のポリマーを得たいときは多くの開始剤が必要となる。従って、暴走反応を抑制しなければならないという操作上の制約のために、目的の分子量のポリマーを自由自在に得ることは困難であった。

また、従来の有機アルキル金属を用いると、開始反応が成長反応に対して極めて速く進行するため、多くの場合得られるポリマーの分子量分布は極めて单分散である。しかし、樹脂材料の観点から、分子量分布が单分散であることが成形加工性と物性のバランスに対して不都合となる場合がある。したがって、分子量分

布を多分散化するためには開始剤を徐々に添加するか、又は滞留時間分布のある連続リアクター内で重合を行わざるを得ず、重合反応を行うだけで分子量分布を自由にコントロールできるリビングアニオン重合系の発見が望まれていた。

発明の開示

5 本発明は、高単量体濃度かつ高温の条件下においてビニル系単量体のアニオン重合を、自己反応熱による暴走反応を引き起こすことなく制御可能な重合速度で進行させ、高温下でも移動反応や停止反応のない、従来技術では達成できなかつたりビング重合が可能となり、分子量分布の制御されたビニル系重合体を与える新規な製造方法を提供することを目的とする。本発明はまた、成形加工性に優れ、
10 熱分解によるスチレン系単量体の発生量の少ないスチレン系樹脂組成物を提供することを目的とする。

本発明者は、かかる目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、スチレン、ブタジエンに代表されるビニル系単量体のアニオン重合を、有機マグネシウム化合物と特定のアルキル金属化合物とからなる開始剤を用いて行うと、極めて驚くべき15 ことに高単量体濃度かつ高温の条件下においても、重合反応が暴走を起こすことなく、また極端に重合速度が遅くなることもなく、除熱制御が十分可能な反応速度でリビング重合が進行し、分子量分布の制御が可能となることを見出し、この知見に基づき本発明を完成した。さらに、得られるスチレン系樹脂組成物は、従来のアニオン重合開始剤を使って得られた樹脂組成物よりも、熱滞留下での分解20 速度が小さく単量体の生成が少ないと見出し、本発明を完成させた。

本発明は、重合成長末端の炭素アニオンと対になっているカチオンの金属がMgであるか、又はMg及びM¹（M¹は、Li, Na及びKからなる群から選ばれる少なくとも1種類のアルカリ金属であり、MgとM¹の金属モル濃度が[Mg] / [M¹] ≥ 4なる関係を満たす）であるアニオン重合を、重合温度4
25 5℃以上250℃以下、ビニル系単量体の重合溶媒に対する濃度が45wt%～100wt%の条件下で行うことからなるビニル系重合体の製造方法に関する。

本発明はまた、重合開始剤として (R²)₂Mg (R²は炭化水素基) を単独で用いる上記ビニル系重合体の製造方法に関する。

本発明はまた、重合開始剤として (R²)₂Mg及びR¹M¹及び/又はR¹

OM' (R' 、 R^2 は炭化水素基、 O は酸素原子、 M' は、Li、Na 及び K からなる群から選ばれる少なくとも 1 種類のアルカリ金属) で表される有機金属化合物であって、Mg と M' の金属モル濃度が $[Mg] / [M'] \geq 4$ なる関係を満たす有機金属化合物を用いる上記ビニル系重合体の製造方法に関する。

5 本発明はまた、上記金属モル濃度が $[Mg] / [M'] = 10 \sim 100$ なる関係を満たす上記ビニル系重合体の製造方法に関する。

本発明はまた、 $(R^2)_2Mg$ 及び $R'M'$ 及び R^3OH 及び／又は $(R^3)_2NH$ (R' 、 R^2 、 R^3 は炭化水素基、 O は酸素原子、 N は窒素原子、 M' は、Li、Na 及び K からなる群から選ばれる少なくとも 1 種類のアルカリ金属) で表される化合物を、

10 $[Mg] > [M']$ 及び
 $2 \times [Mg] + [M'] > [R^3OH] + [(R^3)_2NH]$ なる関係を満たすように混合して用いる上記ビニル系重合体の製造方法に関する。

本発明はまた、ビニル系单量体の重合率（転換率）が 0 ~ 70 % の領域において重合温度が 45 °C 以上 200 °C 以下である上記ビニル系重合体の製造方法に関する。

15 本発明はまた、 $(R^2)_2Mg$ 及び $R'M'$ の有機金属化合物において、 R' 及び R^2 の炭化水素基の金属に結合している炭素の少なくとも 1 つが 2 級炭素及び／又は 3 級炭素であり、しかも 2 級炭素及び／又は 3 級炭素の R' 及び R^2 の 20 総量 $[R'^2]$ が $[R^2]$ $\geq [Mg]$ である上記ビニル系重合体の製造方法に関する。

本発明はまた、 $(R^2)_2Mg$ 及び $R'M'$ の有機金属化合物において、 R' 及び R^2 の炭化水素基の少なくとも 1 つがポリマー炭素アニオンである上記ビニル系重合体の製造方法に関する。

25 本発明はまた、 $(R^2)_2Mg$ 及び R^3OH 及び／又は $(R^3)_2NH$ (R^2 、 R^3 は炭化水素基、 O は酸素原子、 N は窒素原子) で表される化合物を
 $2 \times [Mg] > [R^3OH] + [(R^3)_2NH]$ なる関係を満たすように混合して用いる上記ビニル系重合体の製造方法に関する。

本発明はまた、重合溶媒が炭化水素系化合物である上記ビニル系重合体の製造

方法；実質的にビニル系単量体の重合溶媒に対する濃度が 100 wt % である上記ビニル系重合体の製造方法；重合反応を押出機中で行う上記ビニル系重合体の製造方法に関する。

本発明はさらにまた、 $(R^2)_2 Mg$ (R^2 は炭化水素基) を含むビニル系单

5 量体重合用開始剤に関する。

本発明はまた、 $(R^2)_2 Mg$ 及び $R^1 M^1$ 及び／又は $R^1 OM^1$ (R^1 、
 R^2 は炭化水素基、O は酸素原子、 M^1 は、Li、Na 及び K からなる群から選
 ばれる少なくとも 1 種類のアルカリ金属) で表される有機金属化合物を含み、金
 属モル濃度比が $[Mg] / [M^1] \geq 4$ なる関係を満たすビニル系単量体重合用

10 開始剤に関する。

本発明はまた、 $(R^2)_2 Mg$ 及び $R^1 M^1$ 及び／又は $R^1 OM^1$ (R^1 、
 R^2 は炭化水素基、O は酸素原子、 M^1 は、Li、Na 及び K からなる群から選
 ばれる少なくとも 1 種類のアルカリ金属) で表される有機金属化合物を含み、金
 属モル濃度比が $[Mg] / [M^1] = 10 \sim 100$ なる関係を満たすビニル系单

15 量体重合用開始剤に関する。

本発明はまた、 $(R^2)_2 Mg$ 及び $R^1 M^1$ 及び $R^3 OH$ 及び／又は
 $(R^3)_2 NH$ (R^1 、 R^2 、 R^3 は炭化水素基、O は酸素原子、N は窒素原子、
 M^1 は、Li、Na 及び K からなる群から選ばれる少なくとも 1 種類のアルカリ
 金属) で表される化合物を含み、 $[Mg] > [M^1]$ 及び $2 \times [Mg] + [M^1]$

20 $> [R^3 OH] + [(R^3)_2 NH]$ なる関係を満たすビニル系単量体重合用開
 始剤に関する。

本発明はまた、 $(R^2)_2 Mg$ 及び $R^3 OH$ 及び／又は $(R^3)_2 NH$ (R^2 、
 R^3 は炭化水素基、O は酸素原子、N は窒素原子) で表される化合物を含み、
 $2 \times [Mg] > [R^3 OH] + [(R^3)_2 NH]$ なる関係を満たすビニル系单

25 量体重合用開始剤に関する。

本発明はさらにまた、上記記載の製造方法によって得られ得るビニル系重合体
 に関する。

本発明はさらにまた、スチレン系単量体のアニオン重合によって得られるスチ
 レン系重合体であって、その分子量分布 M_w / M_n が 2.0 ~ 10.0 であり、

かつスチレン系単量体由来のトリマーの含有量が250 ppm以下である上記スチレン系樹脂組成物に関する。

本発明はさらにまた、上記スチレン系樹脂組成物を射出成形又は押出成形して得られる成形体に関する。

5 図面の簡単な説明

図1、図4及び図10は、実施例及び比較例で得られた高分子量体の重合率 (Conv.) と数平均分子量 (M_n) との関係を示すグラフである。

図2、図3及び図9は、実施例及び比較例で得られた高分子量体の重合時間 (Time) と重合率 (Conv.) との関係を示すグラフである。

10 図5は、実施例で得られた高分子量体のGPC曲線である。

図6は、実施例、比較例で得られた高分子量体の数平均分子量 (M_n) と重合初期条件である単量体とBu₂Mgの濃度比 ($[SM] / [Mg]$) との関係を示すグラフである。

15 図7は、実施例、比較例で得られた高分子量体の数平均分子量 (M_n) と重合初期条件であるBu₂MgとBuLiとの濃度比 ($[Mg] / [Li]$) との関係を示すグラフである。

図8は、実施例、比較例で得られた高分子量体の重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w / M_n) と、重合初期条件であるBu₂MgとBuLiとの濃度比 ($[Mg] / [Li]$) との関係を示すグラフである。

20 発明を実施するための最良の形態

本発明で用いられるビニル系単量体とは、スチレン系単量体及び共役ジエン系単量体を包含する。

スチレン系単量体としては、スチレン、 α -アルキル置換スチレン、核アルキル置換スチレン等が挙げられる。それらの具体例としては、 α -メチルスチレン、25 α -メチル- p -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 α -メチルスチレン、 p -エチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、2, 5-ジメチルスチレン、 p -イソプロピルスチレン、2, 4, 6-トリメチルスチレン等が挙げられる。

共役ジエン系単量体としては、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジ

メチルブタジエン、2-エチル-1、3-ブタジエン、1、3-ペンタジエン等が挙げられる。

これらのビニル系单量体は、一種類で、又は共重合体を得る目的で2種類以上の組み合わせで使用してもよい。

5 重合温度は45°C以上250°C以下、好ましくは50°C以上240°C以下、更に好ましくは60°C以上230°C以下である。重合温度の下限は、少なくとも目標とする重合時間内に重合が完結する重合速度をある程度保持する温度でなければならない。45°Cより低い温度でも重合は進行するが、本発明に係る重合系においてはその重合が極めて遅く進行するため、工業生産的見地からは、好ましく10ないと判断される。重合温度が250°C以上になると移動反応や停止反応等の副反応が頻繁に起こり、高分子量のポリマーを得ることが困難となるとともにポリマーが着色する。

本発明において重合温度は、重合反応中一定である必要はなく、重合反応の進行に従い任意の速度で上昇させてもかまわない。特に、单量体の濃度が高い重合15反応の初期段階においては、反応速度が遅く発生する熱量が多いため低い温度から重合反応を始め、单量体の濃度が低くなるにつれて徐々に温度を上昇させる方法でもよい。ビニル单量体の重合率が0~70%の領域では、45°C~200°Cの温度範囲で重合を行うことが好ましく、单量体が少なくなった重合率70%以上の領域では、200°C以上250°C以下の温度領域で重合を行うことが好まし20い。ただし、重合反応系の粘度が低く、重合温度を必要以上に上げる必要がなければ、重合率70%~100%の領域での重合を200°C以下で行ってもかまわない。

ビニル系单量体の重合溶媒に対する濃度は、45wt%以上100wt%以下、好ましくは50wt%以上100wt%以下である。溶媒の回収を考えれば、单25量体の濃度は高いほど好ましいが、得られる重合体の種類によっては温度と重合系の粘性との関係から、ある程度の溶媒量が必要となる場合がある。しかし、必要以上に濃度が希薄になれば、重合反応が遅くなるばかりでなく、高温時に溶媒への移動反応が起こり易くなるため、リビング重合性の効率の観点から濃度は少なくとも45wt%である。

実質的にビニル系単量体の重合溶媒に対する濃度が 100 wt %であるとは、開始剤溶液由来の溶媒以外に使用する溶媒が存在しないことをいう。重合溶媒を使用しない単量体濃度 100 %の重合は、溶媒への移動・停止反応がなく、開始剤の使用効率が高いこと、生産性が高いこと、さらに重合停止後の工程での溶媒

5 回収プロセスが不要となることから、工業的には最も理想的な重合条件である。

本発明でいう重合溶媒とは、重合反応に関与せず、かつ重合体と相溶性のある溶媒をいい、一般的にリビングアニオン重合に使われるものであれば何でもよく、その種類は特に制限はない。好ましい重合溶媒としては、移動反応、停止反応の起こりにくい比較的極性の低い芳香族系炭化水素化合物又は脂環式炭化水素化合

10 物である。それらの例として、例えば、エチルベンゼン、トルエン、イソプロピルベンゼン、ベンゼン、シクロヘキサン等が挙げられる。また、これらの溶媒中に本発明の目的を超えない範囲で、テトラヒドロフラン、ジオキサン、トリオキサン等のエーテル系化合物、テトラメチルエチレンジアミン等の 3 級アミンやピリジン等の窒素系化合物、ペンタン、n-ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナ

15 ン、デカン等の脂肪族飽和炭化水素化合物、トリエチルアルミニウム、ジェチル亜鉛等の弱ルイス酸を少量含有させてもよい。

本発明で用いられる、 $(R^2)_2Mg$ で表される有機マグネシウム化合物とは、 Mg に炭化水素基が結合している化合物である。炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、sec-ブチル基、アミル基、ヘキシル基等の $CH_3 (CH_2)^n -$ で表される（直鎖又は分枝）アルキル基が好ましい。具体的なマグネシウム化合物としては、ジ-n-ブチルマグネシウム、ジ-t-ブチルマグネシウム、ジ-sec-ブチルマグネシウム、n-ブチル-sec-ブチルマグネシウム、n-ブチルエチルマグネシウム、n-アミルマグネシウム等が好ましい。これらの化合物は 1 種類

25 で、又は 2 種類以上の併用で用いてよい。

従来から、 $R^2 Mg$ (R はアルキル基) 単独では、ビニル系単量体の重合が開始しないこと、さらにヘキサメチルホスホルアミド (HMPA) 等の極性化合物を添加しない限り重合が開始しないことが知られている。しかし本発明者は、極性化合物を添加せず、 $R^2 Mg$ 化合物単独で、しかも無極性の炭化水素系溶媒中

においても、特定の温度条件下ではビニル系单量体の重合が開始し、さらにその重合がリビング重合であることを見出した。

R² Mgを単独で開始剤として使用する場合の重合下限温度は100°C以上、好ましくは110°C以上、更に好ましくは120°C以上である。100°C以下で5は重合が極めて遅く進行するか、又は重合が開始しない。

R² Mg単独による重合よりも効率的に重合開始反応及び成長反応を促進するためには、R² MgにR¹ M¹ 及び／又はR¹ OM¹ (R¹、R² は炭化水素基、Oは酸素原子、M¹ は、Li、Na及びKからなる群からなる少なくとも1種類のアルカリ金属)で表される有機金属化合物を添加することが好ましい。

10 R² Mg及びR¹ M¹ 及び／又はR¹ OM¹ の組み合わせからなる開始剤は從来から知られてはいたが、下記に示すような問題点があり、満足のいくものではなかった。

Macromolecules, vol. 19, p. 299 (1986) 及びUS-A-3, 716, 495には、本発明と同様にジブチルマグネシウム及び15ブチルリチウム、ジアミルマグネシウム及びブチルリチウムからなる重合開始剤を使って50°C又は70°Cでスチレンの重合、ブタジエンの重合、スチレンとブタジエンとの共重合の例が開示されている。しかし、重合溶媒であるシクロヘキサンに対する单量体の濃度が約11%と低く、しかも金属濃度比が [Mg] < [Li] の領域である。本発明者の知見によれば、 [Mg] < [Li] なる領域20では、重合成長末端の金属がMgにはならず、重合速度、ポリマーの分子量、分子量分布をそれぞれ独立に制御することができない。また、上記の引例の開始剤を用いると、单量体の濃度が11%と低い領域では、50°C又は70°Cで暴走反応を起こさずにリビング重合を行うことはできるが、本発明のような单量体の濃度及び温度領域では、暴走反応を起こしてしまい重合速度の制御ができない。

25 US-A-4, 225, 690には、ジブチルマグネシウムとアミルカリウム又はアミロキシカリウムからなる重合開始剤が開示されている。しかし、この重合開始剤についても [Mg] < [K] の領域であり、单量体濃度も約10%~25%と低く、同様に重合成長末端がMgにはならず、重合速度、ポリマーの分子量、分子量分布をそれぞれ独立に制御することができない。しかも、本発明のよ

うな濃度及び温度領域では暴走反応を起こして重合速度の制御ができない。

EP-A-234, 512には、スチレンとブタジエンのブロック共重合体を製造する方法が開示されている。その実施例34には、ジブチルマグネシウム及びブチルリチウムからなる重合開始剤を $[Mg] / [Li] = 2.5$ なる金属濃度比で使って、65°Cでスチレンを重合し、次いでブタジエンをブロックさせている例が開示されている。しかし、重合溶媒であるシクロヘキサンに対する単量体濃度が20%と低く、暴走反応はしないがリビングポリマーの活性が低下し、そのため後段のブタジエンのブロック重合において未反応のポリスチレンが残り、しかも得られる分子量Mnも8,900と低い。

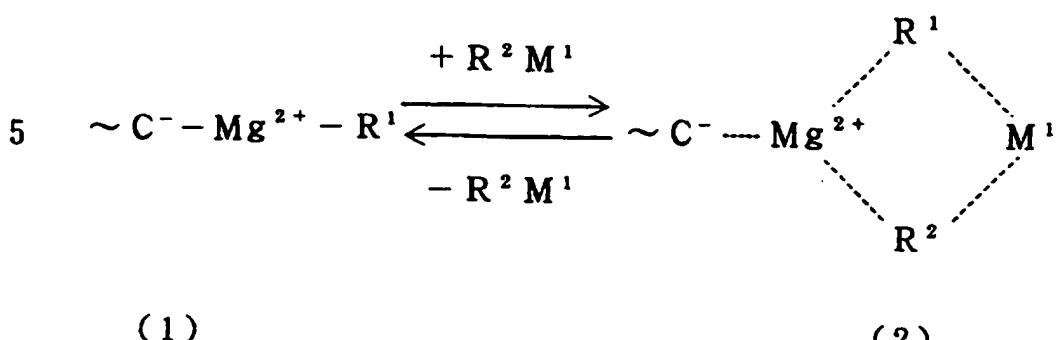
10 本発明者は、 R_2Mg と $R'M'$ 及び/又は $R'OM'$ からなる重合開始剤が、特定の金属モル濃度比 $[Mg] / [M'] \geq 4$ ($[]$ はモル濃度) なる関係を満たすと、高温かつ高単量体濃度の重合条件下でも暴走反応を起こすことなく、しかもリビング重合が進行し、分子量、重合速度及び分子量分布を独立に制御することができることを見出した。

15 従来のアニオン重合法では、1ポットの重合で分子量、重合速度及び分子量分布をそれぞれ独立に制御することができなかつたので、本発見は極めて驚くべきことであり、本発明は従来の技術からは到底予測できなかつたものである。

かかる本発明の効果は下記の作用により生じると推定される。

本発明においては、従来の汎用的なブチルリチウムによる重合では高温下において不安定となる炭素アニオンが、安定な結合を形成する金属で下式(1)のようにキャッピングされ、さらに式(1)の構造と相互作用しうる化合物が炭素アニオンと対カチオン金属との結合力を弱めて炭素アニオンを活性化すると考えられる(式(2)参照)。さらに重合温度下において式(1)の構造が休止状態(dormant)、式(2)の構造が活性(active)となり、式(1)と式(2)の構造は平衡状態にある。このような反応機構をとる重合系においては、高温状態になる程平衡を左側に偏らせて(dormant状態を増やして)安定状態を増やせば、リビング重合系を形成しやすくなると推定される。また、Mgが重合の成長末端に必ず存在することからポリマーの分子量はMg量に支配され、 M' が活性化して重合を進行させることから重合速度は $[Mg] / [M']$ 比に

支配され、さらに、平衡の偏りと RM' の他の dormant 末端への交換速度から分子量分布も $[Mg] / [M']$ 比に支配されると推定される。



本発明における重合開始剤の活性化剤（本明細書ではこの活性化剤をも含めて

10 重合開始剤ということもある）としては、 $R^1 M'$ 及び／又は $R^1 OM'$ (R^1 、
 R^2 は炭化水素基、Oは酸素原子、 M' は、Li、Na及びKからなる群から選
 ばれる少なくとも1種類のアルカリ金属）で表される有機金属化合物を用いるこ
 とが好ましい。具体的には、 $R^1 M'$ の R^1 は炭化水素基であり、例えば、メチ
 ル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、

15 sec-ブチル基、アミル基、ヘキシル基等の $CH_3 (CH_2)_n$ で記述される
 直鎖状又は分枝状アルキル基が好ましい。具体的な $R^1 M'$ の例としては、メチ
 ルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、t-ブチルリチウム、
 iso-プロピルリチウム、n-プロピルリチウム、iso-プロピルリチウム、ベ
 ンジルリチウム、フェニルリチウム、ヘキシルリチウム、ブチルナトリウム、ブ

20 チルカリウム、クミルカリウム等が挙げられる。これらの化合物は1種類で、又
 は2種類以上の併用で用いてもよい。

$R^1 OM'$ の R^1 は炭化水素基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピ
 ル基、イソプロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、sec-ブチル基、アミル
 基、ヘキシル基等の $CH_3 (CH_2)_n$ で記述される直鎖状又は分枝状アルキ

25 ル基、フェニル基、アルキル置換フェニル基が好ましい。具体的な $R^1 OM'$ の
 例としては、メトキシリチウム、メトキシナトリウム、メトキシカリウム、エト
 キシリチウム、エトキシナトリウム、エトキシカリウム、プロポキシリチウム、
 プロポキシナトリウム、プロポキシカリウム、イソプロポキシリチウム、イソプロ
 ボキシナトリウム、イソプロボキシカリウム、n-ブトキシリチウム、n-ブ

トキシナトリウム、n-ブトキシカリウム、sec-ブトキシリチウム、sec-ブトキシナトリウム、sec-ブトキシリチウム、tert-ブトキシリチウム、tert-ブトキシナトリウム、tert-ブトキシリチウム、アミロキシリチウム、アミロキシナトリウム、アミロキシリウム、tert-アミロキシリチウム、tert-アミロキシナトリウム、tert-アミロキシリウム、ヘキシロキシリチウム、ヘキシロキシナトリウム、ヘキシロキシリウム、フェノキシリチウム、フェノキシナトリウム、フェノキシリウム、2,4-ジ-tert-ブチルフェノキシリチウム、2,4-ジ-tert-ブチルフェノキシリウム、2,6-ジ-tert-ブチルフェノキシリチウム、2,6-ジ-tert-ブチルフェノキシリウム、2,6-ジ-tert-ブチルフェノキシナトリウム、2,6-ジ-tert-ブチルフェノキシリウム、3,5-ジ-tert-ブチルフェノキシリチウム、3,5-ジ-tert-ブチルフェノキシナトリウム、3,5-ジ-tert-ブチルフェノキシリウム、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシリチウム、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシナトリウム、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシリウム等が挙げられる。これらの化合物は1種類で、又は2種類以上の併用で用いてもよい。

$R^1 M^1$ と $R^1 OM^1$ は、それぞれ単独で使用してもよく、又は併用して使用してもかまわない。

$R^1 M^1$ 及び/又は $R^1 OM^1$ は、Mgと M^1 とのモル濃度比が $[Mg] / [M^1] \geq 4$ ($[]$ はモル濃度) なる関係を満たすように使用する。好ましくは $[Mg] / [M^1] \geq 4.5$ 、さらに好ましくは $[Mg] / [M^1] \geq 5$ である。 $[Mg] / [M^1]$ が1より小さいと重合物に生じるリビングポリマーの重合成長末端の炭素アニオンと対になっているカチオン金属の一部が M^1 金属単独となってしまい、Mgの存在により反応性を制御することができなくなる。したがって、本発明の重合温度及び单量体濃度の範囲では暴走反応を起こし、安定なリビング重合系を形成しなくなる。 $1 \leq [Mg] / [M^1] < 4$ の領域では、本発明における重合濃度と温度領域の下限付近で暴走反応を起こさせずにリビング重合が進行するが、重合溶媒をほとんど使用しない極めて高濃度の条件下でしかも100°C以上の高温で重合を行った場合は、暴走反応を引き起こしてしまいリ

ビングポリマーの活性も低下する。また、その場合、分子量分布が单分散に近いポリマーしか得られない。成形樹脂材料には、その成形時の流動性と機械物性とのバランスから、ある程度の割合で低分子量成分と高分子量成分が混在しているポリマー、即ち分子量分布が单分散性より多分散性のポリマーの方が好ましい用途が 5 ある。

本発明者は、ある一定の重合時間内に重合を完結する条件下において、 $[Mg] / [M^1]$ の比率を変えてビニル系单量体を重合すると驚くべきことに、 $[Mg] / [M^1] \geq 4$ の領域で分子量分布が急激に広がることを見出した。これは、单量体濃度が高い領域では重合の進行につれて反応系の粘度が上昇し、重合開始剤 10 の活性化剤の交換反応速度が見かけ上低下するためと推定される。

高濃度溶液の反応系の粘度を下げるためには 100°C 以上の高温下での重合が好ましく、その領域で暴走反応を起こさずにリビング重合を進行させるためには、 $[Mg] / [M^1] \geq 10$ であることが好ましい。また、本発明者はその比率をさらに増大させるにつれて分子量分布が連続的に広がることも見出した。しかし、 15 必要以上にこの比率を増大させると分子量分布が広くなりすぎて、低分子量成分、例えばダイマーやトリマーを含むオリゴマー成分の存在量が増大し、好ましくない。従って、 $10 \leq [Mg] / [M^1] \leq 100$ の領域が最も好ましい。

本発明者は、 $(R^2)_2Mg$ 及び R^1M^1 からなる開始剤 ($[Mg] > [M^1]$) に、本来アニオン重合停止剤となり得る R^3OH 及び／又は 20 $(R^3)_2NH$ (R^3 は炭化水素基、Oは酸素原子、Nは窒素原子) で表される化合物を、ある特定の比率で添加すると、驚くべきことにビニル系单量体の重合が開始し、しかも高温、高濃度の重合条件下でリビング重合が進行することを見出した。

本発明で用いられる R^3OH 及び $(R^3)_2NH$ の R^3 は炭化水素基であり、 25 例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、sec-ブチル基、アミル基、ヘキシル基等の $CH_3(CH_2)_n-$ で記述される直鎖状又は分枝状アルキル基、フェニル基、アルキル置換フェニル基、 $CH_3(OCH_2CH_2)_n-$ で記述される炭化水素系のエーテル化合物基、 $(CH_3)_2N(CH_2CH_2)_n-$ が好ましい。具体的な R^3OH の例として

は、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、アミルアルコール、ヘキシルアルコール、フェノール、2, 4-ジ-tert-ブチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール、3, 5-ジ-tert-ブチルフェノール、
5 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2-メトキシエタノール、2-(2-メトキシエトキシ)エタノール等が挙げられる。具体的な
(R³)₂NHの例としてはN、N-ジメチルエタノールアミン、ジメチルアミン、N-エチルメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジヘキシルアミン、ジオクチルアミン、ジデシルアミン、N, N, N'-
10 トリメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルジエチレントリアミン等が挙げられる。これらの化合物は1種類で、又は2種類以上の併用系で用いてもよい。

R³OH及び(R³)₂NHの添加量は、 $2 \times [Mg] + [M^1] > [R^3OH] + [(R^3)_2NH]$ となる関係を満たすことが必要である。逆に、
15 $2 \times [Mg] + [M^1] < [R^3OH] + [(R^3)_2NH]$ とすれば重合が開始しない。

本発明者は、さらに(R²)₂Mg及びR¹M¹からなる有機金属化合物について鋭意研究を重ねた結果、R¹及びR²の炭化水素基の金属に結合している炭素の少なくとも1つが2級炭素及び/又は3級炭素であり、しかも2級炭素及び
20 /又は3級炭素のR¹及びR²の総量[R^{1,2}]が[R^{1,2}] \geq [Mg]の関係を満たす有機金属化合物をビニル系单量体の重合に用いると、(R²)₂Mgの重合開始剤効率が高くなり(開始反応点が増加し)、しかも重合速度が遅くなることを見出した。これは、1級炭素のR¹、R²よりも2級炭素及び3級炭素を有するR¹、R²からの重合の方が開始しやすいため、[R^{1,2}] \geq [Mg]の
25 とき、Mgは[R^{1,2}] - [Mg]に相当する量だけ2官能性開始剤となり、開始剤効率が上昇するものと推定される。従って、1級炭素及び2級炭素及び/又は3級炭素を有するR¹、R²が混在していれば、必ずポリマーの開始末端には2級炭素及び/又は3級炭素のR¹、R²のみが結合していて、分子量も单量体と2級炭素及び/又は3級炭素のR¹、R²の量比で決まる。また、重合成長末

端は2種類の構造、(A)～ポリマー～Mg-R²、と(B)～ポリマー～Mg～ポリマー～が混在し、(B)の方が重合反応性が低い、すなわち重合速度が遅いと推定される。したがって、(A)と(B)の存在比率により重合速度を制御することが可能となる。

5 本発明においては、(R²)₂Mg及びR¹M¹からなる有機金属化合物において、R¹及びR²の炭化水素系化合物の少なくとも1つがポリマー炭素アニオンであってもよい。ポリマー炭素アニオンとは、ビニル系单量体のリビング重合により得られるリビングポリマーアニオンのことを言い、その重合度は1以上であれば特に制限はない。

10 本発明においては、(R²)₂Mg化合物を用いると、高温、高单量体濃度下でビニル系单量体の重合が開始し、しかもリビング重合が進行するが、さらにR¹M¹、R¹OM¹を添加する代わりにR³OH及び/又は(R³)₂NH(R²、R³は炭化水素基、Oは酸素原子、Nは窒素原子)で表される化合物を混合することによっても、高温・高濃度下で暴走反応を起こさずにリビング重合

15 が進行することを見出した。R³OH及び/又は(R³)₂NHの添加効果は、(R²)₂Mg単独添加の場合の重合速度を増大させることであり、その添加量を増加することによって重合速度は増大する。ただし添加量は、 $2 \times [Mg] > [R^3 OH] + [(R^3)_2 NH]$ なる関係を満たす領域に限られる。逆に、 $2 \times [Mg] + [M^1] \leq [R^3 OH] + [(R^3)_2 NH]$ とすれば重合が

20 進行しない。

本発明の開始剤によるビニル系单量体の重合は、高单量体濃度領域で進行することから重合系の粘度はかなり高くなることが予想され、そのため重合反応の均一性を考えて重合反応器は押出機であることが好ましい。押出機とは、スクリュー及び/又はニーディングディスクのついた单軸又は2軸の押出機をいう。

25 本発明の開始剤による押出機内の重合法は、溶媒量が極めて少ない領域でもリビング重合が起こるため、重合終了後の溶媒回収プロセスが不要となり、押出機途中の脱気工程だけで溶媒を除去できるという極めて経済的なプロセスとなり得る。

本発明において、重合の停止方法としては特に制限はなく、一般的なアニオン

重合法の停止方法を用いればよい。例えば、水、アルコール、カルボン酸等のプロトン酸化合物や二酸化炭素などを重合溶液に添加することで重合を停止する。

ラジカル重合で得られるスチレン系重合体中には、少量の単量体が存在することが知られており、スチレン系重合体の成形品が親油性化合物雰囲気下にあると、

5 その単量体がブリードアウトして問題となる場合がある。

単量体は、主として重合時の未反応単量体としてポリマー中に残留する場合と、成形加工時のポリマー、オリゴマーの分解により生成して成形品中に混在する場合と考えられる。重合時の未反応単量体は、高真空中で脱気処理すれば、かなり低減させることは可能であるが、成形時に熱的及び剪断的負荷を受けた場合、

10 ポリマー及びオリゴマーがさらに分解して単量体を生成させる。特に、ダイマー やトリマー等のオリゴマーからの熱分解による単量体の生成量が多く、しかもこのオリゴマーは脱気処理でポリマー中から除去することが困難である。

一般的にポリマーの熱滞留によって生成するオリゴマーのうち、トリマーの方がダイマーより多いことが知られており (J. POLYMER SCI. :

15 Symposium No. 57. 81-88 (1976))、実際ラジカル重合によるスチレン系重合体中のトリマー量もダイマー量に比べて約 10 倍程多く存在している。したがって、ポリマー中に存在するトリマーの生成量を抑制し、さらに成形加工時に生成する単量体量が極めて少ないスチレン系樹脂を提供することが最重要課題である。

20 本発明者は、かかる課題に対し鋭意研究を重ねた結果、特定のアニオン重合法を用いると重合時に生成するトリマーの量が少なく、さらにその製法によって得られるポリマーの熱滞留下における単量体の生成量が極めて少ないと見出し本発明を完成させた。すなわち、本発明の製造方法によって得られるスチレン系重合体は、熱滞留下における単量体の生成量が少ない。

25 また、本発明の製造方法で得られたスチレン系重合体は、重合開始剤由来の金属残渣がポリマー中に少量残存していても、熱滞留下で単量体の生成量が大きくならない。従来のアニオン重合では開始剤由来の金属残渣がポリマー中に残り、それが成形加工時の熱分解を加速することが知られており、水等で金属残渣を抽出除去することが一般的であるが、完全に金属残渣を取り除くことはできず、実

質的にポリマー中に金属を少量残存してしまう。本発明のスチレン系重合体では少量のMgとM' 金属が残存していても、特にトリマーの生成が促進されることもない。特に少量の開始剤で重合可能な高分子量体の製造や連鎖移動剤による重合については、金属残渣の抽出工程を特に必要としない非常に経済的な工業

5 プロセスを採用することができる。

本発明の製造方法で得られるスチレン系樹脂の分子量は、 $10^3 \sim 10^7$ であり、このとき使用されるMgの量は、約 $3 \sim 2,400 \text{ ppm}$ ではあるが、Mgが 100 ppm 以下の含有量となる分子量領域で特に好ましい効果が発現される。

本発明のスチレン系重合体に残存し得るMgとM' は、重合開始剤として用いたMgとM' 化合物が失活して生成するMg及びM' 化合物のことをいう。そのモル比は、好ましくは $[\text{Mg}] / [\text{M}'] = 4 \sim 10$ 、より好ましくは $[\text{Mg}] / [\text{M}'] = 5 \sim 90$ 、更に好ましくは $[\text{Mg}] / [\text{M}'] = 6 \sim 80$ である。

本発明者は、さらに研究を重ねた結果、スチレン系重合体の熱分解性、成形加工性、特に発泡特性のすぐれたスチレン系樹脂組成物を見出した。その組成物とは、アニオン重合で得られるスチレン系樹脂の組成物であって、その分子量分布 M_w/M_n が $2.0 \sim 10.0$ であり、かつスチレン系由来のトリマーの含有量が 250 ppm 以下のスチレン系樹脂組成物である。

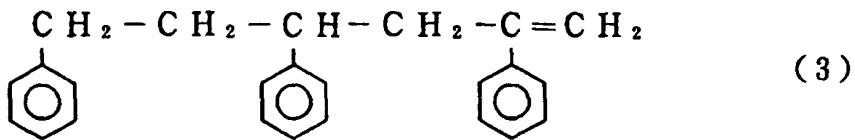
成形機や押出機中での熱的負荷によるポリスチレンからのスチレンの生成を阻止する方法が、JP-A-7-292188に開示されている。しかし、ポリマーとしてラジカル重合で得られたポリスチレンを使用しているため、熱的負荷によるスチレンの生成抑制効果は十分でない。また、アニオン重合により得られたポリスチレンを使用すればスチレンの生成抑制効果は若干改善されるが、トリマー存在量及び発泡特性の効果は開示されていない。

本発明者は、発泡特性が特定の分子量分布領域にあると向上し、さらに熱的に極めて安定で分解による单量体の生成量の少ないスチレン系樹脂組成物を見出して本発明を完成させた。

本発明でいうスチレン系樹脂とは、アニオン重合によって得られるスチレン系重合体のことをいい、しかもその重合体の分子量分布 M_w/M_n (重量平均分子量/数平均分子量) は、 $2.0 \sim 10.0$ 、好ましくは $2.1 \sim 9.5$ 、さらに

好ましくは2.2～9.0である。Mw/Mnが2.0より小さいと発泡特性が悪くなり、また、10.0を超えると低分子量成分が増えるため、射出発泡成形や押し出し発泡等の2次加工時においてポリマーの分解によるスチレン系单量体の生成量が多くなる。

5 本発明で言うトリマーとは、下式(3)で表される構造を有するものをいう。スチレン系重合体中に存在するトリマーの量は、250 ppm以下、好ましくは230 ppm以下、更に好ましくは200 ppm以下である。250 ppmより多いと熱滞留下で生成するスチレン系单量体量が多くなり、成形品が例えば食品包装材として使用された場合、脂肪含有の食料品等へのマイグレーション量が無
10 視できなくなる。



15 本発明のスチレン系樹脂組成物は、熱分解によるスチレン系单量体の生成が少なく、かつ発泡特性の良いスチレン系樹脂組成物であり、射出成形用材料及び押し出し成形用材料として極めて好適な材料である。

本発明のスチレン系樹脂組成物には、発明を超えない範囲で滑剤、離型剤、可塑剤、着色剤、難燃剤、発泡剤等を含有させてもかまわない。

20 次に本発明を実施例及び比較例により詳細に説明するが、本発明はそれら実施例により制限されるものではない。

本発明に用いた单量体及び溶媒は次の方法で精製して使用した。また、使用した有機金属化合物、アルコール、2級アミン、及びその他の試薬は、以下の通りである。

25 (1) スチレン(SM)：旭化成工業(株)社製。CaH₂下でスチレンを1回減圧蒸留し、脱気処理後乾燥室素下に封入した。

(2) エチルベンゼン(EB)、シクロヘキサン：和光純薬工業社製、特級試薬をCaH₂下で1回減圧蒸留し、脱気処理後モレキュラーシーブスを入れ乾燥室素下に封入した。

(3) n-ブチルリチウム (nBuLi) : 関東化学社製 1. 6Mのn-ヘキサン溶液

(4) sec-ブチルリチウム (sBuLi) : 関東化学社製 1. 0Mのシクロヘキサン溶液

5 (5) tert-ブチルリチウム (tBuLi) : 関東化学社製 1. 6Mのn-ヘプタン溶液

(6) ジブチルマグネシウム (Bu₂Mg) : Aldrich社製 1. 0Mのヘプタン溶液、n-ジブチルマグネシウムとsec-ジブチルマグネシウムの1:1混合溶液

10 (7) n-ブチルアルコール (nBuOH)、sec-ブチルアルコール (sBuOH)、tert-ブチルアルコール (tBuOH)、ジ-n-ブチルアミン (Bu₂NH) : 関東化学社製、特級試薬、CaH₂下で蒸留精製後脱気処理後、モレキュラーシーブスを入れ乾燥窒素下に封入した。

(8) tert-ブトキシナトリウム (tBuONa)、tert-ブトキシカリウム (tBuOK) : Aldrich社製

15 (9) 重合停止剤: テトラハイドロフラン (THF) とメタノール (MeOH) を90/10 (v/o比) で混合したものを使用した。

重合終了して得られたポリマーの重合率、分子量、分子量分布は次の方法で測定した。

20 (10) 重合率の測定: 未反応のSMをガスクロマトグラフィー (GC) により条件1で測定し、次式により重合率 (転換率) を求めた。

重合率 (%) = ([仕込みSM濃度] - [未反応SM濃度]) / [仕込みSM濃度] x 100

(11) 数平均分子量 (M_n)、重量平均分子量 (M_w) 及びM_w/M_nの測定

25 は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を用いて測定した。

(12) トリマーの測定条件: 条件2で求めた。

[GCの測定条件]

(条件1)

測定器: 島津製作所 GC14B

カラム: P E G 2 0 M (ϕ 3 mm \times 3 m)

キャリアーガス: 窒素、流量 5 0 ml/min

検出器: F I D

カラム温度: 1 2 5 °Cで 1 0 分保持し、その後 3 5 °C/min で 2 3 0 °Cまで昇温

5 温インジェクション及びディテクター温度: 2 3 0 °C

内部標準試薬: E B

(条件 2)

測定器: 島津製作所 G C 1 4 B

カラム: T C - 1 (内径 0. 2 5 mm、厚み 0. 2 5 μ m、長さ 3 0 m: G L サ

10 イエンス社製)

キャリアーガス: 窒素、流量 5 0 ml/min

検出器: F I D

カラム温度: 5 0 °Cで 5 分保持、2 0 °C/min で 3 2 0 °Cまで昇温

インジェクション温度: 2 6 0 °C

15 ディテクター温度: 3 3 0 °C

内部標準試薬: アントラセン

[G P Cの測定条件]

測定器: 東ソー H L C - 8 0 2 0 (示差屈折率検出器内蔵)

カラム: 東ソー T S K g e l - G M H_{XL}を 2 本使用

20 温度: 3 8 °C

溶媒: テトラヒドロフラン (T H F)

サンプル濃度: 0. 1 w t / v %

サンプリングピッチ: 1 / 0. 4 (回/秒)

分子量計算: 東ソー T S K 標準ポリスチレンの分子量と溶出時間の関係を 3 次回

25 帰曲線として検量線を作成し、算出した。

以下の実施例及び比較例の記載において特に断りのない限りすべての重合操作法は次の手順で行った。

[重合操作法] 1 4 0 °Cに加熱乾燥したガラス容器及び注射器と单量体、溶媒、試薬を窒素グローブ内に入れた。窒素グローブは、(有) 栄興商會社製の V D B

—SA—Q型を使用した。窒素グローブ内は、モレキュラーシーブスで脱水乾燥した窒素で充分置換された環境下にある。50mlの耐圧ガラス瓶に単量体、溶媒を注射器で所定量入れ、さらに所定量の重合開始剤を添加した。重合開始剤の濃度が高い場合は、あらかじめエチルベンゼンで希釈後単量体溶液に添加した。

5 重合溶液はすべて10mlとした。仕込み終了後、耐圧瓶にニトリルゴムで栓をし、その後窒素グローブから取り出して金属の王冠で打栓した。耐圧瓶を所定温度のオイルバス中に入れ、入れた時間を0時間とした。適宜耐圧瓶を振って反応溶液を攪拌した。所定の時間が経過したら耐圧瓶をオイルバスから取り出し、直ちに水中に入れ室温まで冷却した。冷却後空気が入らないよう停止剤を5ml打ち込み、素早く耐圧瓶を振って停止剤を均一分散させた。重合溶液をTHFで希釈し、その溶液をGC及びGPCの測定溶液とした。

実施例1～3

窒素グローブ内でEB 9ml、Bu₂Mg 1mlを30mlのビーカーに入れBu₂Mgを希釈した。SMとEBの混合溶液を表1に記載の濃度になるよう耐圧瓶に仕込み、その後希釈した開始剤溶液を所定量の濃度になるよう添加し、重合溶液をよく振り混ぜた。全く同一の重合溶液を3本作り、表1に示す重合時間に到達したら停止剤を添加し重合を止めた。各ポリマーの分析結果を表1に示す。

一般にリビング重合系であれば、ポリマーの分子量M_nは重合率(Con v.)に比例して直線的に増加する。本発明の重合系における実施例1～3のM_n対Con v.のグラフを図1に示す。実施例に示した重合系は、いずれも直線的にM_nがCon v.に比例して増加し、リビング重合系であることを示した。また、図2に示すように実施例1～3の重合速度は、暴走反応を引き起こすことなく、適度な速度で進行した。

比較例1

Bu₂Mgの代わりにnBuLi溶液を、添加量が2.56mMとなるように用い、開始剤を入れた耐圧瓶を液体窒素内に入れ重合が開始しないようにし、窒素グローブから取り出した後、120℃のオイルバスに入れた以外は実施例1と同様の操作を行った。数分で重合溶液が突沸し重合が完結した(暴走反応した)。

比較例 2

表 2 記載の重合濃度で重合を行った以外は実施例 1 と同様の操作を行った。重合は暴走反応を行わずに進行したが、図 1 の結果から、Conv. の増加に伴い、Mn の増加傾向は直線性からはずれリビング重合活性が低下した。

5 比較例 3

Bu₂Mg の開始剤溶液を添加せずに 150℃で重合を行った以外は実施例 1 と同様の操作を行った。

図 1 に示した Mn 対 Conv. のプロットから分かるように、この重合系（従来の熱ラジカル重合系である）は重合の進行に関係なく分子量は一定であった。

10 しかも、Mw/Mn が 2.2 の広い分子量分布を有するポリマーしか得られなかった。

実施例 1～3 の重合条件は 120～150℃で 6 時間の重合であり、本来熱ラジカル重合が起こる条件である。しかし、GPC の分析結果から比較例 3 に示されているような分子量のピークは全く観測されなかった。すなわち、熱ラジカル 15 重合は実施例 1～3 では起こっておらず、アニオン重合のみ起こっていると判断される。

実施例 4～8

窒素グローブ内で予め Bu₂Mg と nBuLi の希釈溶液を表 3 に示した混合比率になるようそれぞれ作った。SM と EB を混ぜた溶液に希釈開始剤溶液を表 20 3 の濃度になるように入れ、よくかき混ぜた。その溶液を各 10mL ずつ耐圧瓶に分け、表 3 に示した温度及び時間で重合に付した。

図 3 に示すように、高温、高単量体濃度の条件にも関わらず、暴走反応なしに重合が進行した。

図 4 に示した Mn 対 Conv. から重合の進行とともに分子量が増加し、リビング重合が進行したことが分かる。Conv. の増加とともに分子量分布が増加しているが、これはリビング性が低下して広くなったのではなく、重合系の粘度の上昇及び成長速度と重合活性点 (Mg) 及び重合活性化剤 (Li) の交換反応速度の比率の上昇などで分子量分布が広くなっているものと考えられる。図 5 に実施例 8-1 と 8-2 の分子量分布を示す。重合の進行に伴い分子量分布は全

体的にシフトしていて失活したポリマーが存在しないことが分かる。

比較例 4

$Bu_2Mg/nBuLi = 4$ で、SMのEBに対する濃度の低い領域で重合を行った。重合は暴走反応せずに進行したが、重合の進行とともに分子量分布が広くなくなった。GPC測定結果から、重合の進行とともに低分子両側に大きくテーリングした分子量分布が得られ、重合中に活性点が徐々に失活した（リビング重合活性の低下）と考えられる。

比較例 5

表7に示した条件で重合を行った。重合は極めて遅く進行した。

10 実施例 9～12

重合溶媒をシクロヘキサンにして、 Bu_2Mg と $nBuLi$ の開始剤で表4に示す方法で同様に重合を行った。Conv. が70%以下の領域で80℃で4時間重合を行い、その後120℃に上げて30分後に重合を停止した重合はすでに終了していた。ただし、実施例12だけは重合時間4時間で重合が完結していた。

15 得られたポリマーのMnと $[SM] / [Mg]$ 比の関係を図6に示す。

比較例 6～8

重合溶媒をシクロヘキサンにして、 Bu_2Mg と $nBuLi$ の開始剤で表7に示す方法で同様に重合を行った。Conv. が70%以下の領域で50℃で重合を行い、その後80℃に上げて重合を完結させた。ただし、比較例8は重合初期に若干内部温度がオイルバスの温度より高めになって重合が進行した。得られたポリマーのMnと $[SM] / [Mg]$ 比の関係を図6に示す。

図6の結果から、 $[Mg] \geq [Li]$ の領域ではポリマーのMnは、 $[SM] / [Mg]$ 比で決まることが明らかである。

図7にMnと $[Mg] / [Li]$ 比の関係を示す。 $[Mg] \geq [Li]$ の領域ではポリマーのMnは、 $[Mg] / [Li]$ 比に関係せずに一定値を示すが、 $[Mg] < [Li]$ の領域では逆に分子量が低下する。

$[Mg] \geq [Li]$ の領域で得られたポリマーのH¹ 及びC¹³のNMRを測定した結果、ポリマーの末端に結合しているブチル基がsec-ブチル基であり、その数が重合停止末端のベンジルプロトン量と同量であること及びsec-ブチル基

の量から計算したMnの値がGPCで求めたMnとほぼ一致することを確認した。このことから重合活性点の炭素アニオンと対になっている金属カチオンはMgであることが確認できた。

実施例13～14及び比較例9～10

5 重合溶媒をEBにして、Bu₂MgとnBuLiの開始剤で表4及び表7に示す条件で重合を行った。いずれも240分で重合が完結する条件で重合を行った。

図8に240分の重合で得られたポリマー（ただし、Conv. が95%以上のポリマー）の分子量分布と[Mg] / [Li] 比の関係を示す。[Mg] / [Li] 比≤2では分子量分布が狭いが、[Mg] / [Li] ≥4から大きく分子量分布が増大した。

実施例15及び17

EB中でBu₂MgとnBuOH又はsBuOHをそのモル比が1:1になるように混ぜた。その溶液に表5に示す[Mg] / [Li] 比となるようにnBuLiを添加し、これを重合開始剤として用いて重合を行った。重合溶媒はEBである。

実施例16、18及び19

EB中でnBuLiとnBuOH又はsBuOH又はtBuOHをそのモル比が1:1になるように混ぜた。その溶液に表5に示す[Mg] / [Li] 比となるようにnBuLiを添加し、これを重合開始剤として用いて重合を行った。重合溶媒はEBである。

実施例20

EB中でnBuLiとnBuOHをそのモル比が1:1になるように混ぜた。さらに別の容器にEB中、Bu₂MgとnBuOHをそのモル比が1:1になるように混ぜた。それぞれの溶液を表6に示す[Mg] / [Li] 比となるように混ぜて、これを重合開始剤として用いて重合を行った。重合溶媒はEBである。

実施例21

EB中でBu₂MgとBu₂NHをそのモル比が1:1になるように混ぜた。その溶液に表6に示す[Mg] / [Li] 比となるようにnBuLiを添加し、これを重合開始剤として用いて重合を行った。重合溶媒はEBである。

実施例 2 2 及び 2 3

EB中にtBuONa又はtBuOK粉末を入れ、さらにそこへBu₂Mgを表6に示す[Mg] / [M'] 比となるように混ぜた。これを重合開始剤として用いて重合を行った。重合溶媒はEBである。

5 実施例 1 5 ~ 2 3 の重合結果を表6に示す。いずれもBu₂Mg / BuLiの開始剤と同様に、暴走反応を起こすことなくリビング重合が進行した。

また、それぞれの開始剤で $\{ [R^3 OH] + [(R^3)_2 NH] \} / \{ 2 x [Mg] + [M'] \}$ 比が5倍になるように入れた混合物を調製したが、いずれも重合は開始しなかった。

10 実施例 2 4 及び 2 5

窒素グローブ内で予めBu₂MgとsBuLi又はtBuLiの希釈溶液を表8に示した混合比率になるようにそれぞれ作った。重合溶媒はEBである。表8の条件で重合を行った。

15 実施例 4 と同一の条件で重合を行ったが、重合速度は遅くなり、しかも得られる分子量は若干低くなった。sBuLiとtBuLiは全く同一の重合挙動を示した。図9と図10にそれぞれの重合結果を示す。

実施例 2 6

EBにnBuLiを入れ、更にSMを[SM] / [Li] = 2なる比率で添加した。しばらくすると褐色に変化した。その後、Bu₂Mgを[Mg] / [Li] = 4になるよう添加して開始剤溶液を作った。表8に示す条件で重合を行った。重合結果はBu₂Mg / nBuLiで開始したものと全く同一であった。

実施例 2 7

EB中でBu₂MgとsBuOHをそのモル比が1 : 1になるように混ぜた。これを重合開始剤に用いて表8に示す条件で重合を行った。暴走反応することなくリビング重合が進行した。

実施例 2 8

EB中でBu₂Mgと(Bu)₂NHを、そのモル比が1 : 1になるように混ぜた。これを重合開始剤に用いて表8に示す条件で重合を行った。暴走反応することなくリビング重合が進行した。

また、実施例2.7と実施例2.8の開始剤溶液の調製の際、 $[\text{sBuOH}] / [\text{Bu}_2\text{Mg}] = 10$ 、 $[(\text{Bu})_2\text{NH}] / [\text{Bu}_2\text{Mg}] = 10$ になるよう入れた混合物も同時に調製し、重合を試みたが、いずれも重合は開始しなかった。

5 本発明の実施例1～2.8の重合では、いずれも高温で重合反応しているにも関わらず、全くラジカル重合由来の分子量ピークは観測されなかった。

実施例2.9

本発明の重合開始剤 $\text{Bu}_2\text{Mg} / n\text{BuLi}$ (10/1) を用いてSMの高温、バルク重合を押出機内で行った。押出機はWerner社製、ZSK25 (L/10 D = 4.7) を使用した。

押出機は、11ブロックから成っており、それぞれの温度を次のように設定した。ブロック1 (室温)、ブロック2 (120°C)、ブロック3、4 (140°C)、ブロック5及び6 (160°C)、ブロック7及び8 (200°C)、ブロック9～11 (220°C)。ブロック8と9の間に液体添加装置があり、そこから15 重合停止剤 (BuOHとEBの混合液) を圧入した。精製脱水したSM、EBとEBで希釈した $\text{Bu}_2\text{Mg} / n\text{BuLi}$ (10/1) の開始剤をそれぞれ密閉窒素雰囲気下の容器に貯蔵した。各容器からはギアポンプで3Lの攪拌翼の付いたタンクにフィードでき、さらにそこからギアポンプで押出機のゾーン1にフィードできる構造となっている。押出機内を乾燥窒素で充分置換しておき、そこへEBと開始剤の混合溶液をまずフィードして押出機内を洗浄した。その後徐々にSM濃度を上げていき、最終的にはSM濃度を100にした。SMのフィード量は100mL/minとした。開始剤の量は $[\text{SM}] / [\text{Mg}] = 1,000$ なる比率になるようにフィードした。ダイスから出てきたポリマーは、直ちに水中下で冷却し、ペレットとして得た。得られたポリマーの分子量及び分子量分布は、20 $M_n = 91000$ 、 $M_w / M_n = 3.5$ であった。

実施例3.0、比較例1.1及び比較例1.2

表9に示す条件でポリマーを得た。ポリマーをEBに約20%濃度になるように溶解し、蒸留水で金属残渣の一部を抽出した。それぞれの金属含有量を表9に示す。洗浄後のポリマー溶液にメタノールを入れてポリマーを析出させた後、8

0 ℃で真空乾燥した。得られたポリマーをガラス管に0.2 g入れ、真空中で封管した。ガラス管を280 ℃のオイルバスに入れ10分、20分、40分で取り出した。取り出したガラス管は水中に入れ冷却した。ガラス管を粉碎し、それをTHFに入れ溶解させた。アントラセンを一定量入れ内部標準としてガスクロで

5 単量体の生成速度を求めた。

結果を表10に示す。

実施例31

実施例29で得られたポリマーを、フレオン12を使って押出発泡実験を行った。得られた発泡体の連続気泡率をASTM-2856に準拠して求めた。また、

10 得られた発泡体に含有している単量体も測定した。結果を表11、12に示す。

比較例13

100 Lのオートクレーブ内で、nBuLi開始剤を用い、EBを溶媒にしてSM濃度50 vol%で重合を行った。重合温度は、145 ℃まで上昇した。得られたポリマー溶液をドラムドライヤーで溶媒を除去した。ポリマーをさらにシリ

15 ダー温度220 ℃の押出機内に入れ、残りのEBをペントから除去した。ポリマーはペレット状で回収した。結果を表11、12に示す。

比較例14

ラジカル重合で得られたポリマーを実施例31と同様に押出発泡させ、得られた発泡体の連続気泡率と単量体含有量を調べた。結果を表11、12に示す。

20 本願は1996年3月14日に日本で出願された日本国特許出願第8-084474号、1996年10月30日に日本で出願された日本国特許出願第8-303483号及び1996年10月30日に日本で出願された日本国特許出願第8-303484号に基づいており、それらの内容は全て本明細書中に参照することにより導入されている。

表 1

	[SM] (vol%)	[Bu ₂ Mg] (mM)	重合温度* (℃)	重合時間 (min)	Conv. (%)	M _n (x10 ⁻³)	M _w (x10 ⁻³)	M _w /M _n
実験1-1	50	5.16	150	60	19	12	19	1.62
実験1-2	50	5.16	150	120	27	18	30	1.65
実験1-3	50	5.16	150	240	42	25	42	1.68
実験2-1	80	2.58	150	60	22	42	63	1.51
実験2-2	80	2.58	150	120	36	83	134	1.62
実験2-3	80	2.58	150	240	58	125	210	1.68
実験3-1	80	2.58	120	120	10	20	27	1.40
実験3-2	80	2.58	120	240	20	38	56	1.48
実験3-3	80	2.58	120	480	33	61	92	1.50

* 溶媒は、E Bを使用。

表 2

	[SM] (vol%)	[Bu ₂ Mg] (mM)	重合温度* (℃)	重合時間 (min)	Conv. (%)	Mn (x10 ⁻³)	Mw (x10 ⁻³)	Mw/Mn
比較1	50	* 1	120	* 2	100	183	198	1.08
比較2-1	20	2.06	150	60	15	10	17	1.71
比較2-2	20	2.06	150	120	23	14	25	1.82
比較2-3	20	2.06	150	240	38	18	38	2.10
比較3-1	50	0	150	120	29	92	212	2.30
比較3-2	50	0	150	240	43	92	207	2.25

* 溶媒はEBを使用。

* 1 : Bu₂Mgの代わりにBuLiを2.56mM添加した。

* 2 : 重合系は暴走反応し、1分以内に重合は完結した。

表 3

	[SM] (vol%)	[Bu ₂ Mg] (mM)	[Bu ₂ Mg] [BuLi]	重合度 (℃)	重合時間 (min)	Conv. (%)	Mn (x10 ⁻³)	Mw (x10 ⁻³)	Mw/Mn
実験4-1	80	6.9	4	80	60	60	70	82	1.17
実験4-2	80	6.9	4	80	120	82	82	101	1.23
実験4-3	80	6.9	4	80	240	96	91	114	1.25
実験5-1	90	7.8	6	90	60	59	62	73	1.18
実験5-2	90	7.8	6	90	120	80	77	95	1.24
実験5-3	90	7.8	6	90	240	95	90	126	1.40
実験6-1	90	7.8	10	100	60	38	35	43	1.23
実験6-2	90	7.8	10	100	120	60	55	74	1.35
実験6-3	90	7.8	10	100	240	85	79	130	1.65
実験7-1	100	8.6	20	110	60	36	31	43	1.40
実験7-2	100	8.6	20	110	120	60	51	77	1.51
実験7-3	100	8.6	20	110	240	83	57	98	1.72
実験8-1	100	8.6	30	120	60	33	25	44	1.76
実験8-2	100	8.6	30	120	120	61	48	85	1.78
実験8-3	100	8.6	30	120	240	80	55	104	1.90

表 4

	[SM] (vol%)	[Bu ₂ Mg] (mM)	[Bu ₂ Mg] [BuLi]	鈴波 ^a (℃)	鈴觸 (min)	Conv. (%)	Mn (x10 ⁻³)	Mw (x10 ⁻³)	Mw/Mn
類9-1	80	69	6	80	240	72	7.5	8.8	1.18
類9-2	80	69	6	80→120	240+30	100	11	13	1.17
類10-1	80	35	6	80	240	65	14	16	1.17
類10-2	80	35	6	80→120	240+30	100	21	24	1.17
類11-1	80	23	6	80	240	60	17	20	1.17
類11-2	80	23	6	80→120	240+30	100	29	34	1.16
類12	80	35	4	80	240	100	20	23	1.17
類13	100	6.9	10	100	240	100	88	150	1.70
類14	100	6.9	20	120	240	100	70	127	1.81

^a 溶媒はシクロヘキサン

表 5

	試験 番号	試験 条件	[SM] (vol%)	[Mg] (mM)	[Mg] [Li]	重合温度 (°C)	重合時間 (min)	Conv. (%)	Mn (x10 ⁻³)	Mw/Mn
実験15-1	nBuLi/Bu ₂ Mg/nBuOH	1/6/6	90	7.8	6	90	60	53	49	58
実験15-2	nBuLi/Bu ₂ Mg/nBuOH	1/6/6	90	7.8	6	90	120	78	74	90
実験15-3	nBuLi/Bu ₂ Mg/nBuOH	1/6/6	90	7.8	6	90	240	93	89	117
実験16-1	nBuLi/Bu ₂ Mg/nBuOH	1/6/1	90	7.8	6	90	60	44	42	48
実験16-2	nBuLi/Bu ₂ Mg/nBuOH	1/6/1	90	7.8	6	90	120	71	68	82
実験16-3	nBuLi/Bu ₂ Mg/nBuOH	1/6/1	90	7.8	6	90	240	90	85	107
実験17-1	nBuLi/Bu ₂ Mg/sBuOH	1/10/10	90	7.8	10	100	60	68	63	88
実験17-2	nBuLi/Bu ₂ Mg/sBuOH	1/10/10	90	7.8	10	100	120	90	80	131
実験17-3	nBuLi/Bu ₂ Mg/sBuOH	1/10/10	90	7.8	10	100	240	10	90	154
実験18-1	nBuLi/Bu ₂ Mg/sBuOH	1/6/1	90	7.8	6	100	60	63	56	76
実験18-2	nBuLi/Bu ₂ Mg/sBuOH	1/6/1	90	7.8	6	100	120	85	79	130
実験18-3	nBuLi/Bu ₂ Mg/sBuOH	1/6/1	90	7.8	6	100	240	99	90	153
実験19-1	nBuLi/Bu ₂ Mg/tBuOH	1/6/1	90	7.8	6	100	60	90	81	133
実験19-2	nBuLi/Bu ₂ Mg/tBuOH	1/6/1	90	7.8	6	100	120	10	90	153

表 6

	開始 剤	[SM] (v/o1%)	[Mg] (mM)	[Li] (mM)	重合 時間 (℃)	重合率 (min)	Conv. (%)	Mn (x10 ⁻³)	Mw (x10 ⁻³)	Mw/Mn
実験20-1	nBuLi/Bu ₂ Mg/nBuOH	1/10/11	90	7.8	10	100	60	37	34	42
実験20-2	nBuLi/Bu ₂ Mg/nBuOH	1/10/11	90	7.8	10	100	120	59	54	73
実験20-3	nBuLi/Bu ₂ Mg/nBuOH	1/10/11	90	7.8	10	100	240	84	79	131
実験21-1	nBuLi/Bu ₂ Mg/Bu ₂ NH	1/10/10	90	7.8	10	100	60	70	65	92
実験21-2	nBuLi/Bu ₂ Mg/Bu ₂ NH	1/10/10	90	7.8	10	100	120	91	81	134
実験21-3	nBuLi/Bu ₂ Mg/Bu ₂ NH	1/10/10	90	7.8	10	100	240	100	90	156
実験22-1	tBuONa/Bu ₂ Mg	1/6	90	7.8	6	80	60	60	59	67
実験22-2	tBuONa/Bu ₂ Mg	1/6	90	7.8	6	80	120	82	79	95
実験22-3	tBuONa/Bu ₂ Mg	1/6	90	7.8	6	80	240	98	95	121
実験23-1	tBuOK/Bu ₂ Mg	1/10	90	7.8	10	80	60	62	60	82
実験23-2	tBuOK/Bu ₂ Mg	1/10	90	7.8	10	80	120	83	80	132
実験23-3	tBuOK/Bu ₂ Mg	1/10	90	7.8	10	80	240	99	91	156

表 7

	[SM] (vol%)	[Bu ₂ Mg] (mM)	[Bu ₂ Mg] [BuLi]	重合度 (℃)	重合时间 (min)	Conv. (%)	Mn (x10 ⁻³)	Mw (x10 ⁻³)	Mw/Mn
試験4-1	10	0.9	4	80	60	19	18	22	1.21
試験4-2	10	0.9	4	80	120	38	33	43	1.30
試験4-3	10	0.9	4	80	240	62	45	70	1.55
試験5-1	50	4.3	6	25	120	1	ND	ND	ND
試験5-2	50	4.3	6	25	240	3	ND	ND	ND
試験5-3	50	4.3	6	25	480	6	0.7	0.8	1.17
試験6-1	50	22	2	50	240	71	16	17	1.09
試験6-2	50	22	2	50→80	240→60	100	20	22	1.10
試験7-1	50	22	1	50	240	62	13	14	1.07
試験7-2	50	22	1	50→80	240→60	100	20	22	1.08
試験8	30	13	0.5	30	60	100	14	16	1.14
試験9	80	6.9	2	80	240	95	105	114	1.09
試験10	80	6.9	1	25	240	100	110	118	1.07

表 8

	開始時 (vol%)	[SM] (mM)	[Mg] (mM)	[Mg] (g)	開始時 (°C)	重合時間 (min)	Conv. (%)	Mn (x10 ⁻³)	Mw (x10 ⁻³)	Mw/Mn
実験例24-1	Bu ₂ Mg/sBuLi	80	6.9	4	80	60	40	32	36	1.13
実験例24-2	Bu ₂ Mg/sBuLi	80	6.9	4	80	120	63	47	55	1.16
実験例24-3	Bu ₂ Mg/sBuLi	80	6.9	4	80	240	89	68	84	1.24
実験例25-1	Bu ₂ Mg/tBuLi	80	6.9	4	80	60	40	32	36	1.13
実験例25-2	Bu ₂ Mg/tBuLi	80	6.9	4	80	120	63	47	55	1.16
実験例25-3	Bu ₂ Mg/tBuLi	80	6.9	4	80	240	89	68	84	1.24
実験例26-1	Bu ₂ Mg/StLi	80	6.9	4	80	60	60	70	82	1.17
実験例26-2	Bu ₂ Mg/StLi	80	6.9	4	80	120	82	82	101	1.23
実験例26-3	Bu ₂ Mg/StLi	80	6.9	4	80	240	96	91	114	1.25
実験例27-1	Bu ₂ Mg/sBuOH(1/1)	100	8.6	--	150	60	50	47	66	1.40
実験例27-2	Bu ₂ Mg/sBuOH(1/1)	100	8.6	--	150	120	76	74	104	1.41
実験例27-3	Bu ₂ Mg/sBuOH(1/1)	100	8.6	--	150	240	90	85	120	1.41
実験例28-1	Bu ₂ Mg/Bu ₂ NH(1/1)	100	8.6	--	150	60	40	37	55	1.50
実験例28-2	Bu ₂ Mg/Bu ₂ NH(1/1)	100	8.6	--	150	120	58	55	82	1.50
実験例28-3	Bu ₂ Mg/Bu ₂ NH(1/1)	100	8.6	--	150	240	83	39	59	1.51

表 9

	開始剤	[SM] (vol%)	[Mg] (mM)	[Mg] (Li)	温度 (°C)	重合時間 (min)	Conv (%)	Mn ($\times 10^{-3}$)	Mw ($\times 10^{-3}$)	Mw/Mn
実施例30	Bu ₂ Mg/nBuLi(6/1)	100	8.6	6	80→120	120→30	100	95	103	1.09
比較例11	nBuLi	50	4.3	0	80	~1	100	94	127	1.35
比較例12	銀	100	---	---	120	240	21	250	437	1.75

*実施例30は、80°Cで120分重合した後120分で30分重合した。実施例30と比較例11の重合溶媒はEBである。

*比較例11は、暴走反応して最終的には内温が150~160°Cに上昇した。

*比較例12は、ラジカル重合。未反応モノマーはポリマーをメタノール中に再沈精製して除去した。

ポリマー洗浄液の金属量			
	Mg	Li	Mg/Li
実施例30	25	4	6.3
比較例11	----	30	----

表 10

	熱滞留試験後のポリマー中SM濃度*		
	滞留時間(分)		
	10	20	40
実施例30	38	95	200
比較例11	90	190	410
比較例12	140	265	530

*単位はppm

表 11

	ポリマー特性			ポリマー中 含有量(ppm)	
	Mn x 10 ⁻³	Mw x 10 ⁻³	Mw/Mn	SM	トリマー
実施例31	91	319	3.5	10	52
比較例13	254	305	1.2	16	75
比較例14	96	328	3.4	450	1810

表 12

	発泡体中 存在する SM量	発泡体の特性		
		発泡倍率	発泡径 (mm)	連続気泡率
実施例31	21	16	22	94
比較例13	28	12	21	38
比較例14	558	15	22	93

請 求 の 範 囲

1. 重合成長末端の炭素アニオンと対になっているカチオンの金属がMgであるか、又はMg及びM' (M' は、Li, Na及びKからなる群から選ばれる少なくとも1種類のアルカリ金属であり、MgとM' の金属モル濃度が $[Mg] / [M'] \geq 4$ なる関係を満たす) であるアニオン重合を、重合温度45°C以上250°C以下、ビニル系单量体の重合溶媒に対する濃度が45wt%~100wt%の条件下で行うことからなるビニル系重合体の製造方法。
2. 重合開始剤として $(R^2)_2Mg$ (R^2 は炭化水素基) を単独で用いる請求項1記載のビニル系重合体の製造方法。
3. 重合開始剤として、 $(R^2)_2Mg$ 及び R^1M' 及び/又は R^1OM' (R^1 、 R^2 は炭化水素基、Oは酸素原子、M' は、Li、Na及びKからなる群から選ばれる少なくとも1種類のアルカリ金属) で表される有機金属化合物であって、MgとM' の金属モル濃度が $[Mg] / [M'] \geq 4$ なる関係を満たす有機金属化合物を用いる請求項1記載のビニル系重合体の製造方法。
4. 前記金属モル濃度が $[Mg] / [M'] = 10 \sim 100$ なる関係を満たす請求項1又は3記載のビニル系重合体の製造方法。
5. 重合開始剤として、 $(R^2)_2Mg$ 及び R^1M' 及び R^3OH 及び/又は $(R^3)_2NH$ (R^1 、 R^2 、 R^3 は炭化水素基、Oは酸素原子、Nは窒素原子、M' は、Li、Na及びKからなる群から選ばれる少なくとも1種類のアルカリ金属) で表される化合物を、 $[Mg] > [M']$ 及び $2 \times [Mg] + [M'] > [R^3OH] + [(R^3)_2NH]$ なる関係を満たすように混合して用いる請求項1記載のビニル系重合体の製造方法。
6. ビニル系单量体の重合率(転換率)が0~70%の領域において重合温度が45°C以上200°C以下である請求項1に記載のビニル系重合体の製造方法。
7. $(R^2)_2Mg$ 及び R^1M' の有機金属化合物において、 R^1 及び R^2 の炭化水素基の金属に結合している炭素の少なくとも1つが2級炭素及び/又は3級炭素であり、しかも2級炭素及び/又は3級炭素の R^1 及び R^2 の総量 $[R^{1,2}]$ が $[R^{1,2}] \geq [Mg]$ である請求項3~5のいずれか1項に記載の

ビニル系重合体の製造方法。

8. $(R^2)_2Mg$ 及び R^1M^1 の有機金属化合物において、 R^1 及び R^2 の炭化水素基の少なくとも 1 つがポリマー炭素アニオンである請求項 7 記載のビニル系重合体の製造方法。

5 9. 重合開始剤として、 $(R^2)_2Mg$ 及び R^3OH 及び／又は $(R^3)_2NH$ (R^2 、 R^3 は炭化水素基、O は酸素原子、N は窒素原子) で表される化合物を $2 \times [Mg] > [R^3OH] + [(R^3)_2NH]$ なる関係を満たすように混合して用いる請求項 1 に記載のビニル系重合体の製造方法。

10. 重合溶媒が炭化水素系化合物である請求項 1 記載のビニル系重合体の製造方法。

11. 実質的にビニル系单量体の重合溶媒に対する濃度が 100 wt % である請求項 1 記載のビニル系重合体の製造方法。

12. 重合反応を押出機中で行う請求項 1 記載のビニル系重合体の製造方法。

13. $(R^2)_2Mg$ (R^2 は炭化水素基) を含むビニル系单量体重合用開始剤。

15 14. $(R^2)_2Mg$ 及び R^1M^1 及び／又は R^1OM^1 (R^1 、 R^2 は炭化水素基、O は酸素原子、 M^1 は、Li、Na 及び K からなる群から選ばれる少なくとも 1 種類のアルカリ金属) で表される有機金属化合物を含み、金属モル濃度が $[Mg] / [M^1] \geq 4$ なる関係を満たすビニル系单量体重合用開始剤。

15 15. $(R^2)_2Mg$ 及び R^1M^1 及び／又は R^1OM^1 (R^1 、 R^2 は炭化水素基、O は酸素原子、 M^1 は、Li、Na 及び K からなる群から選ばれる少なくとも 1 種類のアルカリ金属) で表される有機金属化合物を含み、金属モル濃度比が $[Mg] / [M^1] = 10 \sim 100$ なる関係を満たすビニル系单量体重合用開始剤。

16. $(R^2)_2Mg$ 及び R^1M^1 及び R^3OH 及び／又は $(R^3)_2NH$ (R^1 、 R^2 、 R^3 は炭化水素基、O は酸素原子、N は窒素原子、 M^1 は、Li、Na 及び K からなる群から選ばれる少なくとも 1 種類のアルカリ金属) で表される化合物を含み、 $[Mg] > [M^1]$ 及び $2 \times [Mg] + [M^1] > [R^3OH] + [(R^3)_2NH]$ なる関係を満たすビニル系单量体重合用開始剤。

17. $(R^2)_2Mg$ 及び R^3OH 及び／又は $(R^3)_2NH$ (R^2 、 R^3 は炭化水素基、Oは酸素原子、Nは窒素原子) で表される化合物を含み、
 $2x [Mg] > [R^3OH] + [(R^3)_2NH]$ なる関係を満たすビニル系単量体重合用開始剤。

5 18. 請求項1～12記載の製造方法によって得られ得るビニル系重合体。

19. アニオン重合によって得られるスチレン系重合体であって、その分子量分布 M_w/M_n が 2.0～10.0 であり、かつスチレン系単量体由来のトリマーの含有量が 250 ppm 以下であるスチレン系樹脂組成物。

20. 請求項18又は請求項19に記載のスチレン系樹脂組成物を射出成形又は
10 押出成形して得られる成形体。

FIG. 1

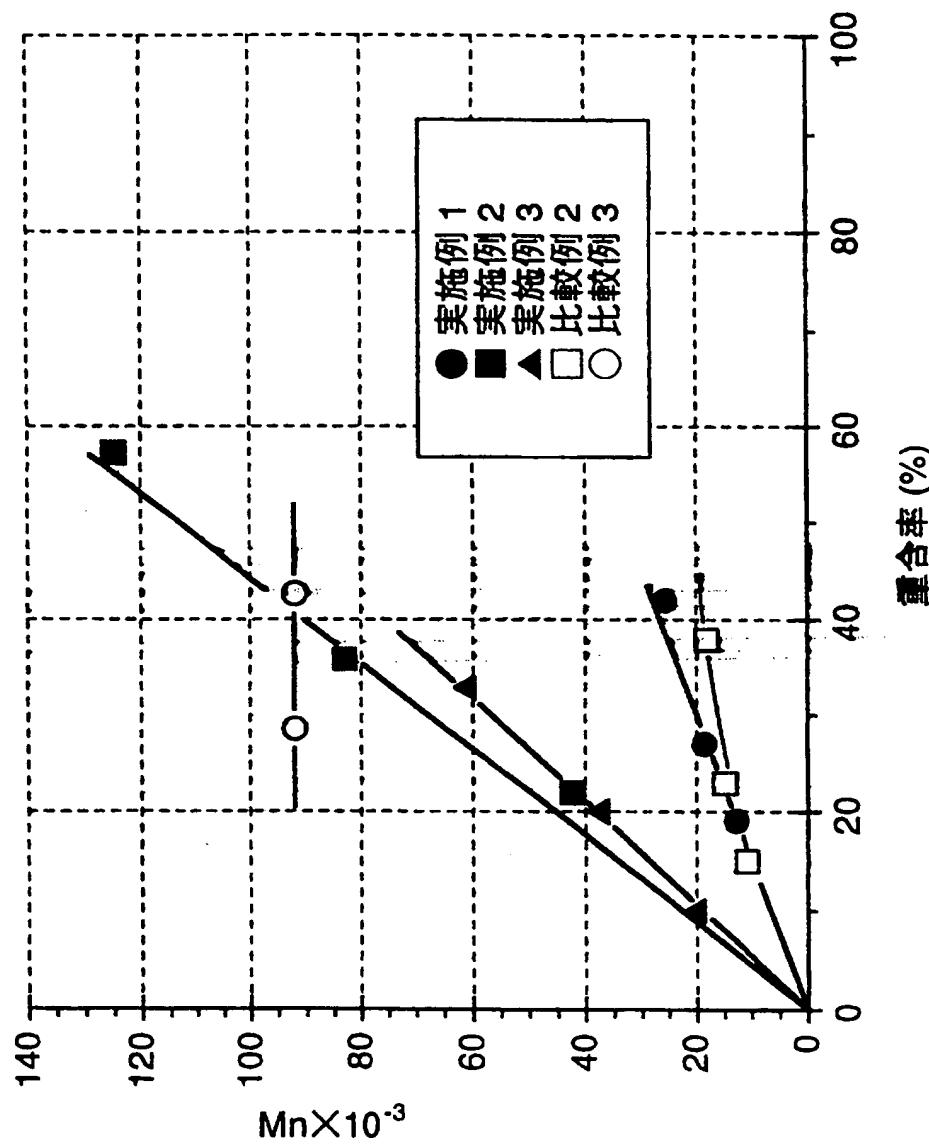


FIG. 2

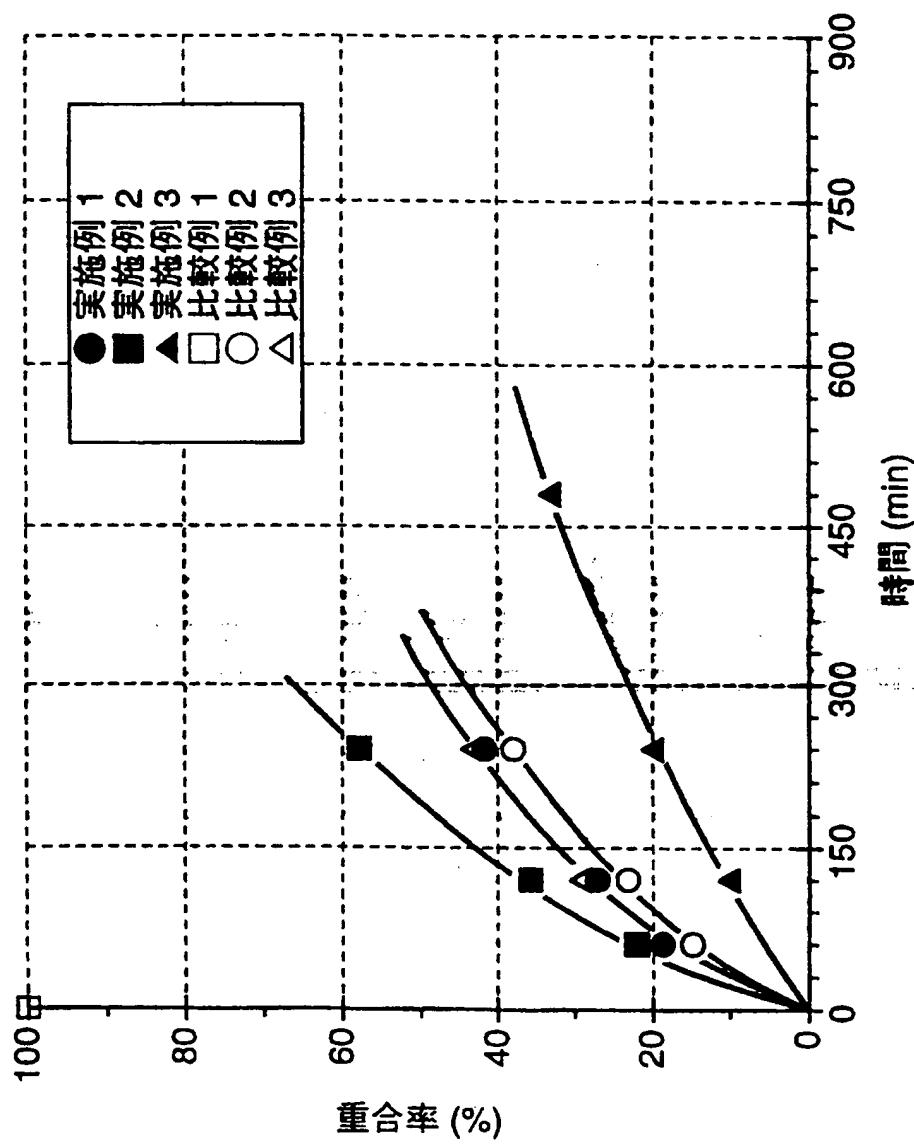


FIG. 3

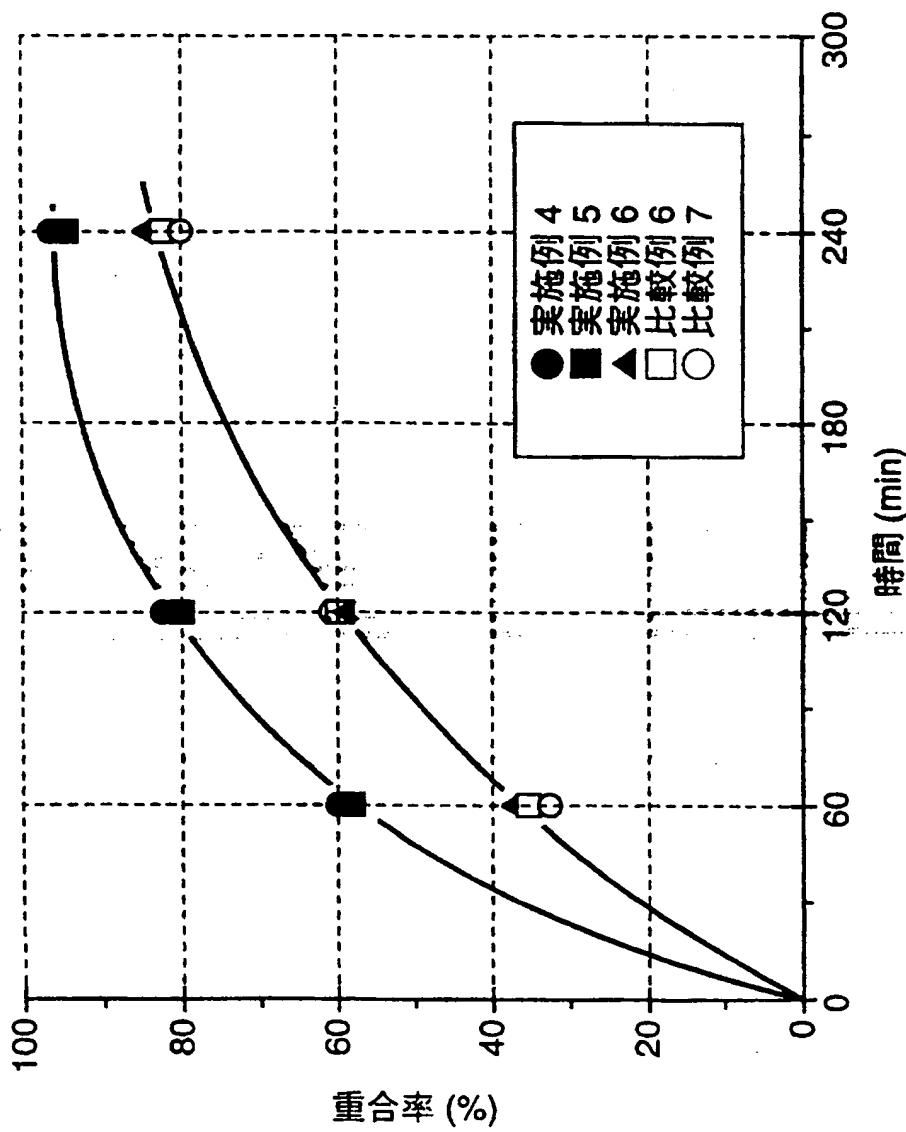


FIG. 4

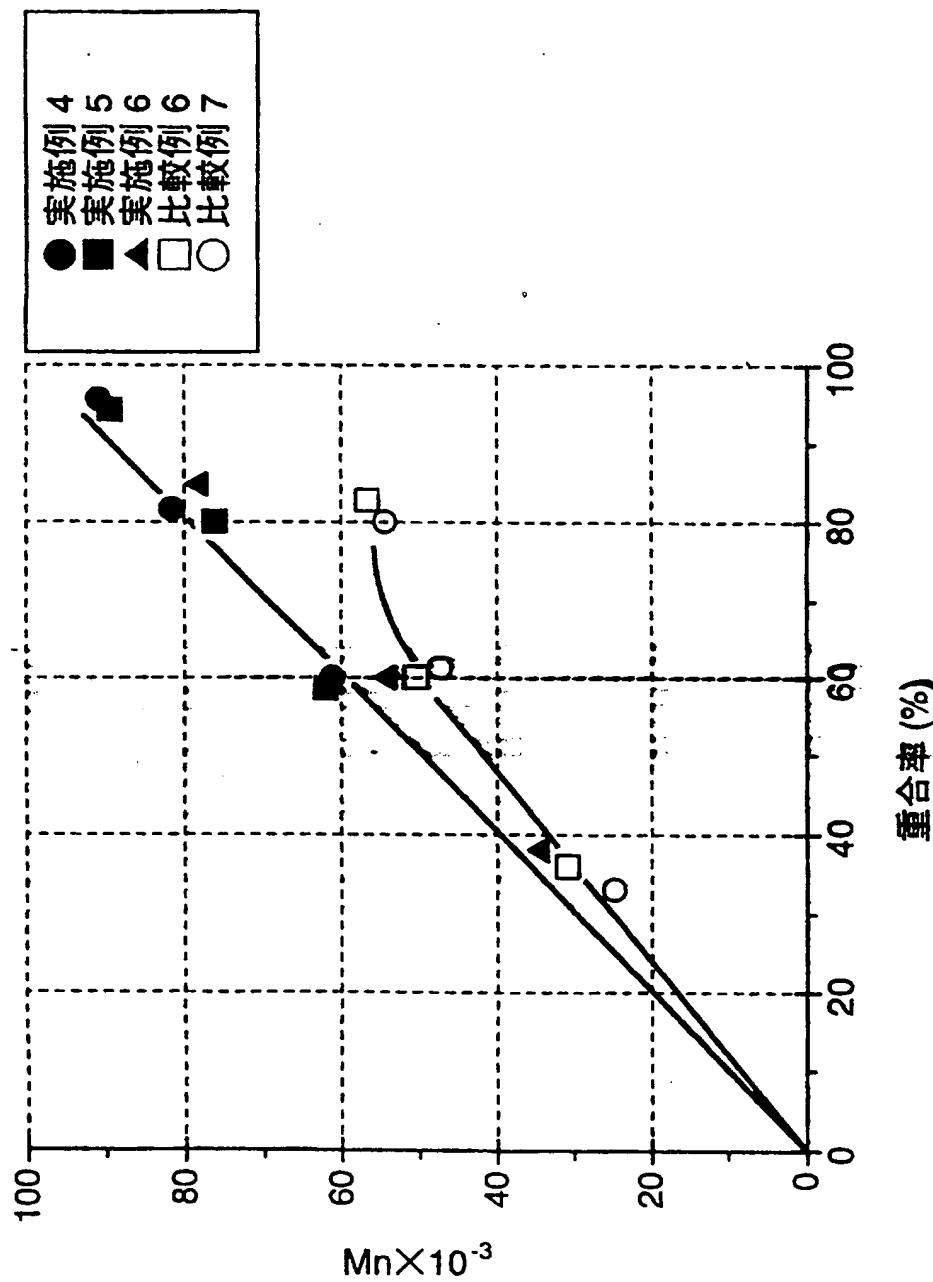


FIG. 5

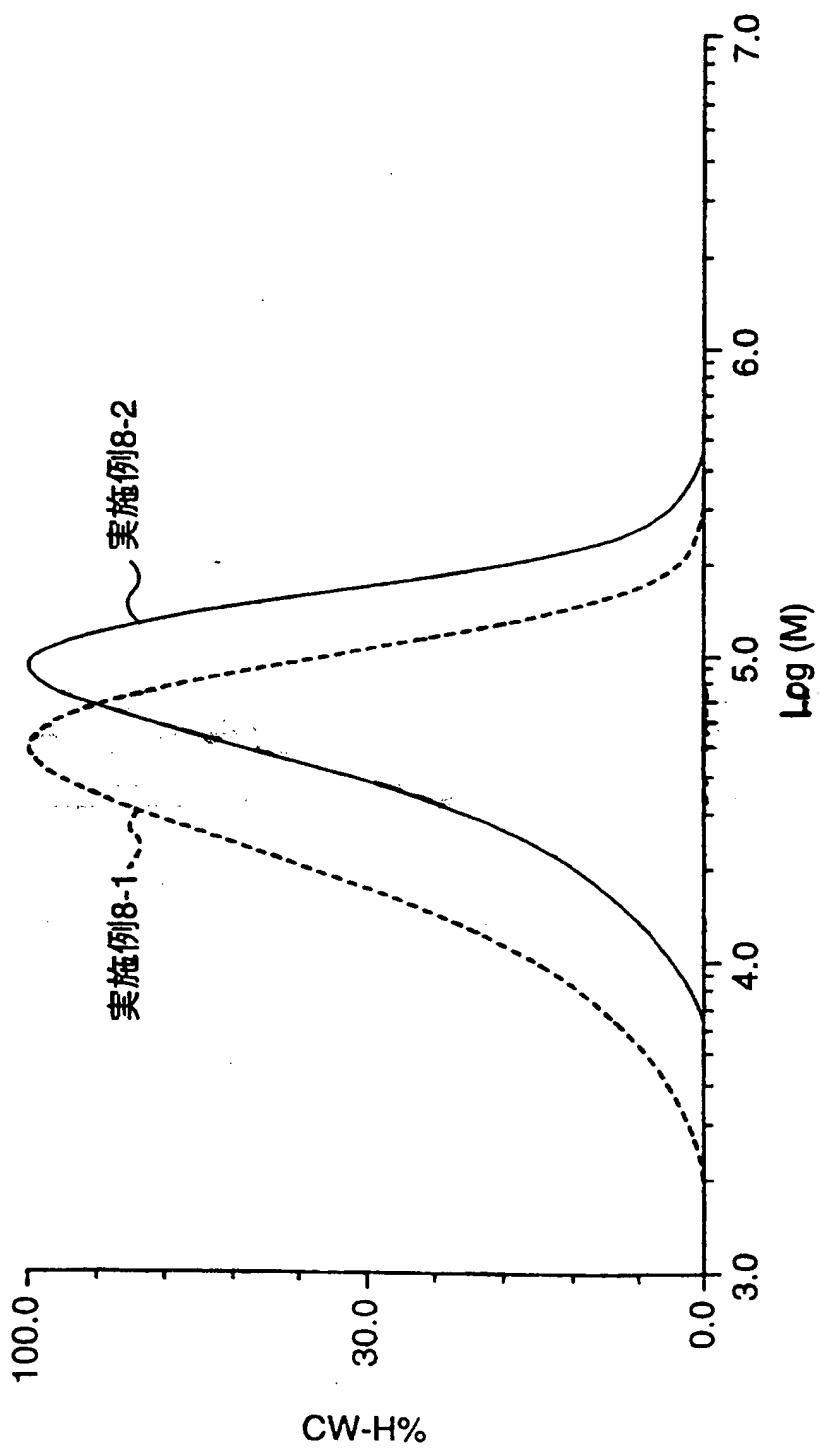
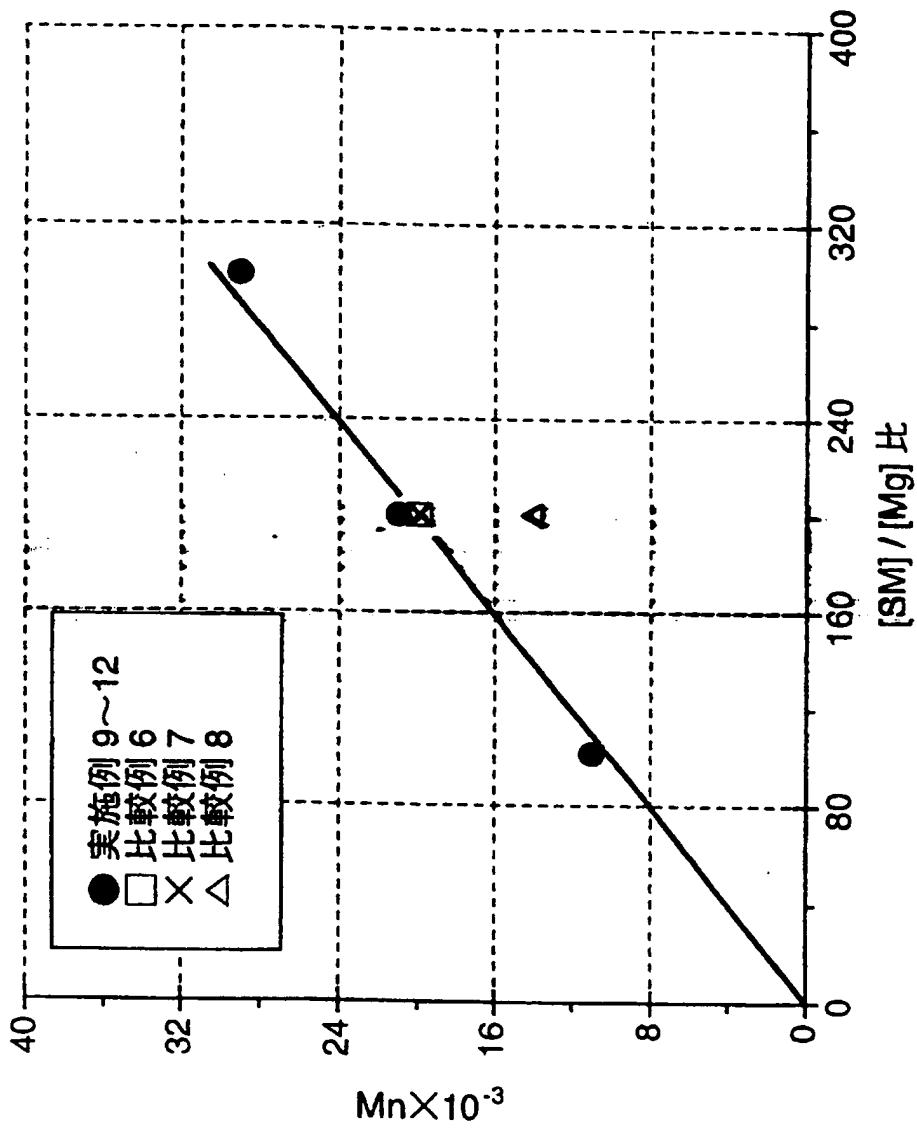


FIG. 6



7/10

FIG. 7

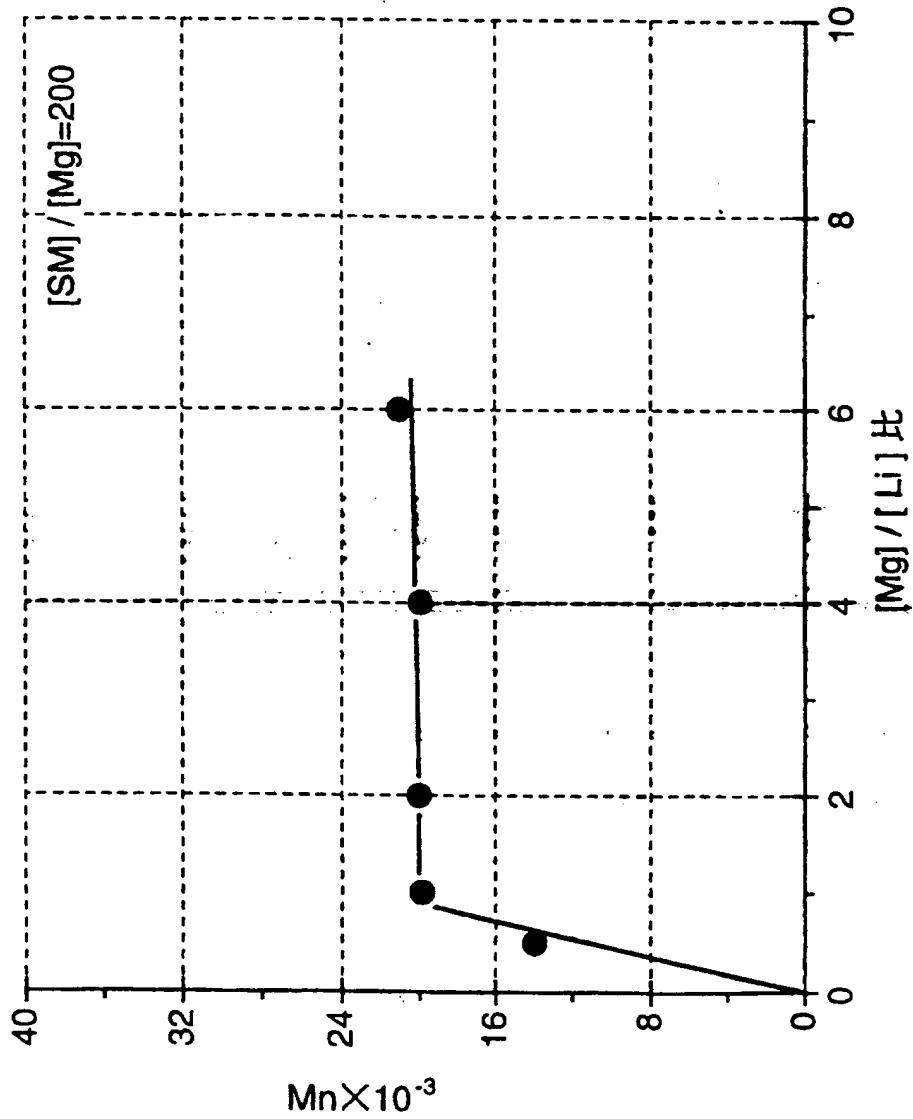


FIG. 8

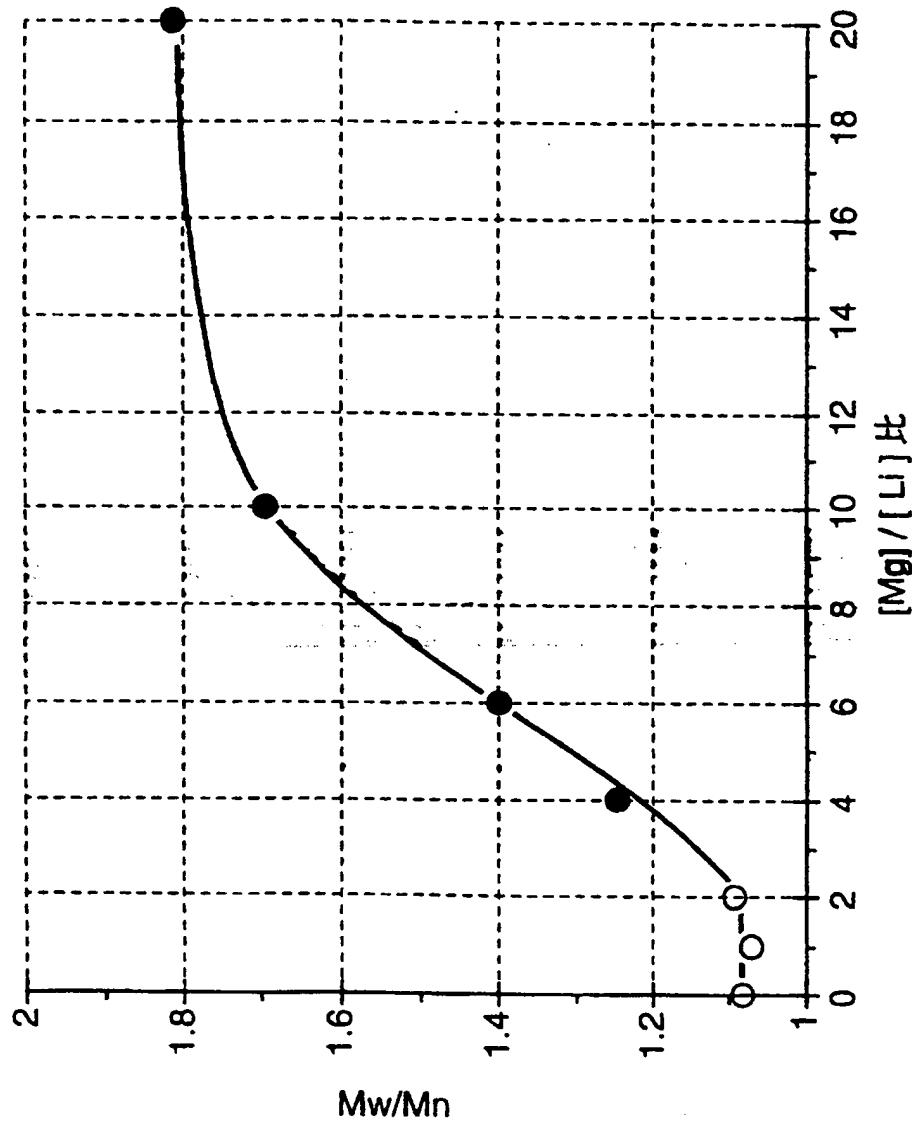


FIG. 9

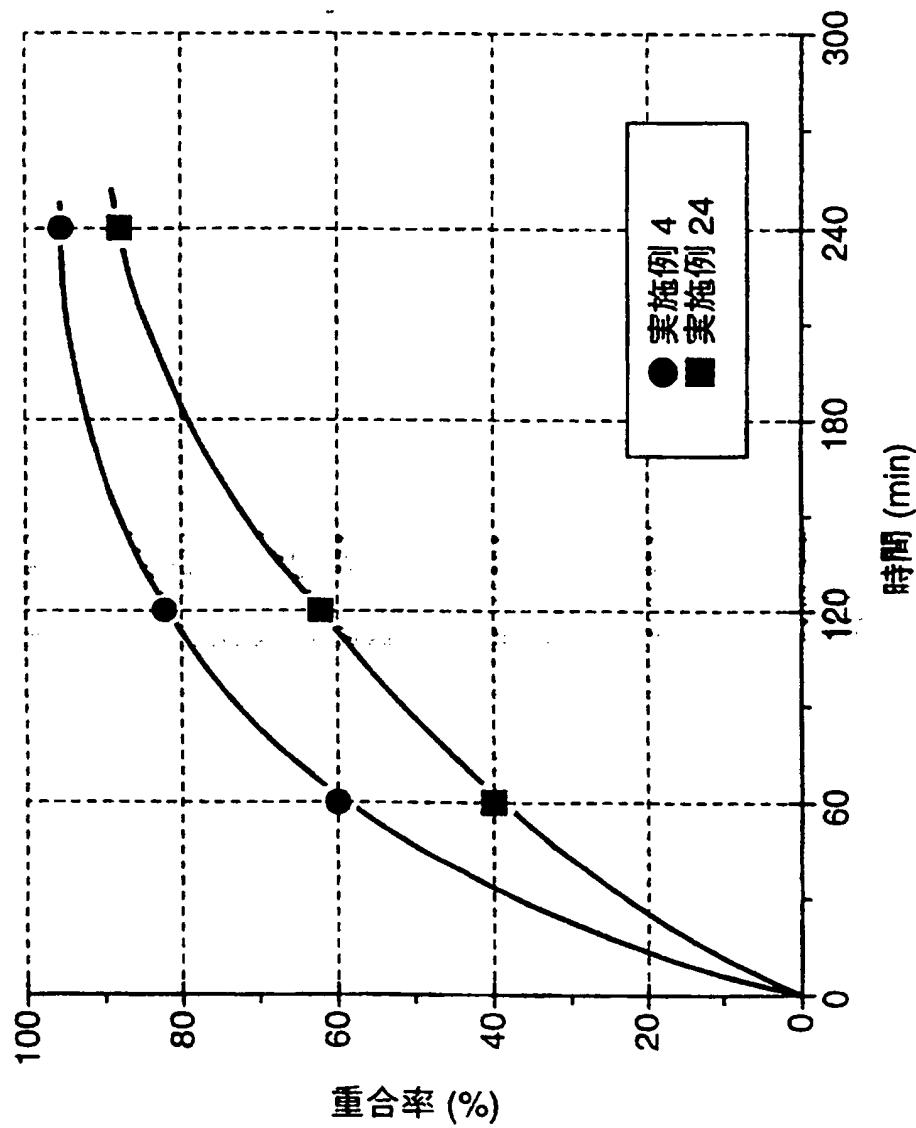
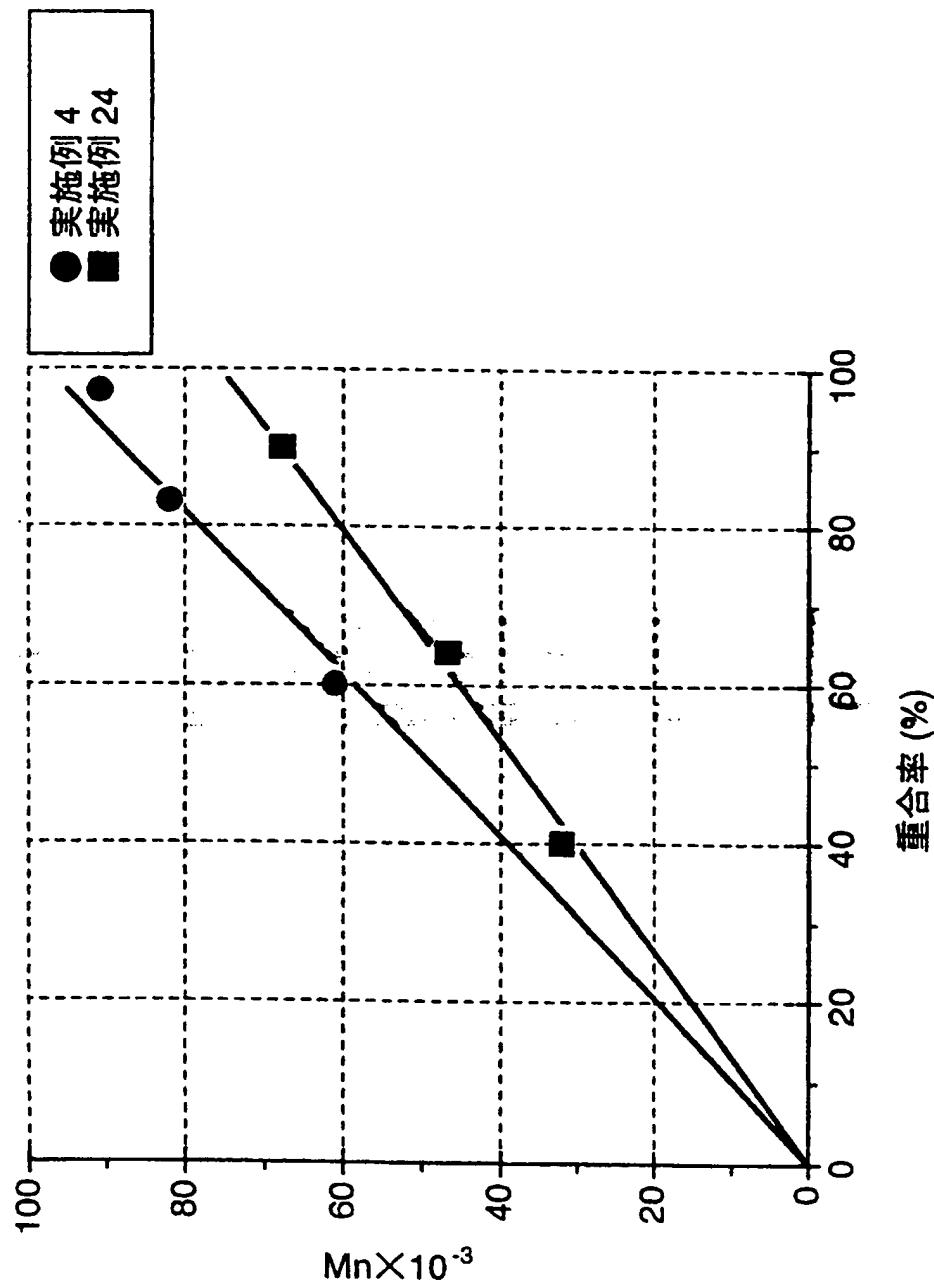


FIG. 10



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/00796

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C08F4/50, C08F12/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C08F4/50, C08F12/08, C08F112/08, C08F212/08, C08F36/04, C08F136/04, C08F236/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE (CA FILE & REGISTRY FILE)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PA	JP, 9-31128, A (The Goodyear Tire & Rubber Co.), February 4, 1997 (04. 02. 97), Claim; example 6; Table 5 & EP, 0754705, A2 & ZA, 9605790, A & CA, 2175965, A	1 - 20
A	Vysokomolekulyarnye Soedineniya Seriya B, 32(8) (1990), (Russia), p. 616-619 Particularly page 617, lower part, Table (The ratio of dialuminum magnesium and lithium t-butoxide Li/Mg is 0.19)	1 - 18
A	US, 4672097, A (Firestone Tire & Rubber Co.), June 9, 1987 (09. 06. 87), Claim & JP, 62-232417, A & EP, 0238784, A1 & ZA, 9605790, A & CA, 2175965, A & DE, 2038604, G	I - 18
A	Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 15(3) (1977), p. 659-673	1 - 18
A	Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry	1 - 18

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

May 28, 1997 (28. 05. 97)

Date of mailing of the international search report

June 10, 1997 (10. 06. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/00796

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Edition, <u>5</u> (3) (1967), p. 605-617	
A	US, 3822219, A (Gulf Resources & Chemical Corp.), July 2, 1974 (02. 07. 74), Claim (Family: none)	1 - 18
A	JP, 7-18012, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), January 20, 1995 (20. 01. 95), Claim (Family: none)	1 - 18

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ C08F 4/50, C08F 12/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ C08F 4/50, C08F 12/08, C08F 112/08
C08F 212/08, C08F 36/04, C08F 136/04
C08F 236/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE (CA FILE & REGISTRY FILE)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PA	JP, 9-31128, A (ザ・グッドイヤー・タイヤ・アンド・ラバー・カンパニー), 4. 2月. 1997 (04. 02. 97), 特許請求の範囲, 実施例6及び表5 & EP, 0754705, A2 & ZA, 9605790, A & CA, 2175965, A	1-20
A	Vysokomolekulyarnye Soedineniya Seriya B, 32[8](1990), (露), p616-619 特に第617頁下の表 (ジアミックシリウムとt-ブトキシドリウムの比がLi/Mg=0.19)	1-18
A	US, 4 672 097, A (Firestone Tire & Rubber Company), 9. 6月. 1987 (09. 06. 87), 特許請求の範囲 & JP, 62-232417, A & EP, 0238784, A1 & ZA, 9605790, A & CA, 2175965, A & DE, 2038604, G	1-18

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28. 05. 97

国際調査報告の発送日

10.09.1997

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐々木秀次印

4J 8930

電話番号 03-3581-1101 内線 3458

C (続き) 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	Journal of Polymer Science:Polymer Chemistry Edition, <u>15</u> [3](1977), p659-673	1 - 1 8
A	Journal of Polymer Science:Polymer Chemistry Edition, <u>5</u> [3](1967), p605-617	1 - 1 8
A	U.S. 3 8 2 2 2 1 9, A (Gulf Resources & Chemical Corporation), 2. 7月. 1974 (02. 07. 74), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 1 8
A	JP, 7-18012, A (旭化成工業株式会社), 20. 1月. 1995 (20. 01. 95), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 1 8